

# ***TRABAJO FIN DE GRADO***



Moldeo por inyección de polvo como nuevo  
método de procesamiento de CERMET con un  
sistema ligante no comercial

Autor:

**Daniel Solís Lahmoum**

Tutora:

Dra. Antonia Jiménez Morales

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES E  
INGENIERIA QUIMICA**

**Leganés, Octubre de 2017**

# **INDICE**

<b>RESUMEN</b>	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>5</b>
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	<b>6</b>
<b>1.1. Moldeo por inyección de polvos</b>	<b>7</b>
1.1.1. Descripción del proceso y características	9
1.1.2. Material de partida	12
1.1.2.1. Polvo metálico y cerámico	12
1.1.2.2. Sistema ligante	13
1.1.3. Etapas del proceso	15
1.1.3.1. Mezclado	15
1.1.3.2. Inyección	15
1.1.3.3. Eliminación del sistema ligante	17
1.1.3.4. Sinterización	20
<b>1.2. Materiales cerámicos</b>	<b>23</b>
1.2.1. Aplicaciones industriales	23
1.2.2. Propiedades y clasificación	25
<b>1.3. Acero inoxidable</b>	<b>27</b>
1.3.1. Aplicaciones industriales	27
1.3.2. Elementos de aleación y clasificación	28
<b>1.4. Cermets</b>	<b>31</b>
1.4.1. Propiedades	31
1.4.2. Aplicaciones industriales	31
1.4.3. Microestructura	32
1.4.4. Proceso de fabricación	33
<b>1.5 Referencias bibliográficas</b>	<b>34</b>

<b>Capítulo 2. Motivación y objetivos</b>	<b>38</b>
2.1. Motivación	39
2.2. Objetivos	40
<b>Capítulo 3. Materiales y procedimiento experimental</b>	<b>41</b>
3.1. Materiales	42
3.1.1. Acero Inoxidable AISI 316L	42
3.1.2. Carbonitruro de titanio	43
3.1.3. Material cermet	45
3.1.4. Sistema ligante	46
3.2. Procedimiento experimental	48
3.2.1. Esquema general del procedimiento experimental	48
3.2.2. Preparación del feedstock	49
3.2.3. Optimización de la carga de polvo	51
3.2.3.1. Método de absorción del aceite	52
3.2.3.2. Medida del par de torsión	53
3.2.3.3. Medida de la densidad	54
3.2.3.4. Caracterización mediante MEB	55
3.2.4. Moldeo por compresión	56
3.2.5. Eliminación del sistema ligante	57
3.2.5.1. Eliminación mediante disolvente	57
3.2.5.2. Eliminación térmica	59
3.3. Referencias bibliográficas	60
<b>Capítulo 4. Memoria de resultados</b>	<b>62</b>
4.1. Introducción	63
4.2. Optimización de la carga de polvo	64
4.2.1. Método de absorción del aceite	64
4.2.2. Medida del par de torsión	66
4.2.3. Medida de la densidad	68
4.2.4. Caracterización mediante MEB	69

<b>4.3. Moldeo por compresión</b>	<b>72</b>
<b>4.4. Eliminación del sistema ligante</b>	<b>73</b>
4.4.1. Eliminación mediante disolvente	73
4.4.2. Estudios termogravimétricos	75
<b>4.5. Referencias bibliográficas</b>	<b>79</b>
 <b>Capítulo 5. Normativa</b>	 <b>80</b>
Referencias bibliográficas	82
<b>Capítulo 6. Costes</b>	<b>83</b>
Referencias bibliográficas	87
<b>Capítulo 7. Conclusiones</b>	<b>88</b>
<b>Capítulo 8. Líneas futuras</b>	<b>89</b>
 <b>ANEXO I: Proporciones de cada material</b>	 <b>90</b>
<b>ANEXO II: Variaciones dimensionales y de peso en el debinding</b>	<b>92</b>
<b>ANEXO III: Eliminación de PEG</b>	<b>95</b>

## RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado se propone el desarrollo y optimización de un sistema ligante/polvo metal-cerámico (*feedstock*) respetuoso con el medio ambiente que, de manera novedosa, permite el procesado de piezas de material compuesto (cermet) por la técnica del moldeo por inyección de polvos (PIM, de sus siglas en inglés), para su utilización en distintos sectores industriales.

El cermet elegido se compone de un material cerámico (carbonitruro de Titanio, TiCN), y otro metálico (acero inoxidable, AISI 316L), en composición 70-30% en volumen.

Además, se utiliza un sistema ligante no comercial compuesto de polipropileno (PP), ácido esteárico (AE), y polietilenglicol (PEG), que sustituye a los sistemas ligantes bicomponentes derivados del petróleo que provocan problemas para la salud y el medio ambiente.

El proceso llevado a cabo se divide en tres etapas: (1) preparación y optimización del *feedstock*, (2) moldeo de piezas, y (3) eliminación del sistema ligante.

La etapa de la optimización del *feedstock* se realiza mediante distintos métodos: método de absorción del aceite, reometría del torque y medida de la densidad. Posteriormente, se observa la distribución del *feedstock* mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). A partir de estos estudios se seleccionan las cargas críticas.

A continuación, se realiza la etapa del *debinding* a las muestras de las tres cargas consideradas como críticas, eliminándose el PEG mediante agua destilada a distintas temperaturas. Tras la eliminación térmica del otro componente del sistema ligante (PP) se pueden producir distorsiones o deformaciones en las muestras que dan lugar al desmoronamiento de la pieza, para evitarlo se procede a la optimización del ciclo térmico mediante parámetros obtenidos a través del análisis térmico simultáneo (STA).

Los resultados de las diferentes etapas han permitido demostrar la viabilidad de la utilización de la tecnología PIM como nuevo método de procesado de piezas de cermet basados en carbonitruro de titanio y acero inoxidable AISI 316L (70-30% en volumen) con un sistema ligante no comercial.

## ABSTRACT

The present Final Grade Project proposes the development and optimization of an environmentally friendly binder / powder system (feedstock) which, in a novel way, allows the processing of composite pieces (cermet) by the powder injection molding (PIM) technology, for use in various industrial sectors.

The chosen cermet consists of a ceramic material (Titanium carbonitride, TiCN), and a metal (stainless steel, AISI 316L), in composition 70-30% by volume. In addition, a binder system composed of polypropylene (PP), stearic acid (AE), and polyethylene glycol (PEG) is used, which replaces two-component binder systems derived from petroleum that cause health and environmental problems.

The process that was carried out is divided into three stages: (1) preparation and optimization of feedstock, (2) molding of parts, and (3) removal of the binder system. The optimization stage of the feedstock is carried out using different methods: oil absorption method, torque rheometry and density measurement. Subsequently, the distribution of the feedstock was observed by scanning electron microscopy (SEM). From these studies critical loads are selected.

Next, the debinding step is carried out on the samples of the three loads considered as critical, where the PEG is eliminated using distilled water at different temperatures. After thermal removal of the other component of the binder system (PP), distortions or deformations can occur in the samples that could give rise to the collapse of the piece. In order to avoid this, it is proceeded the optimization of the thermal cycle through parameters obtained by the simultaneous thermal analysis (STA).

The results of the different stages have demonstrated the viability of using the PIM technology as a new method of cermet processing based on titanium carbonitride and AISI 316L stainless steel (70-30% by volume) with a non-commercial binder system.

# Capítulo 1. Introducción

<b>1.1.</b>	<b>Moldeo por inyección de polvos</b>	<b>7</b>
1.1.1.	Descripción del proceso y características	9
1.1.2.	Material de partida	12
1.1.2.1.	Polvo metálico y cerámico	12
1.1.2.2.	Sistema ligante	13
1.1.3.	Etapas del proceso	15
1.1.3.1.	Mezclado	15
1.1.3.2.	Inyección	15
1.1.3.3.	Eliminación del sistema ligante	17
1.1.3.4.	Sinterización	20
<b>1.2.</b>	<b>Materiales cerámicos</b>	<b>23</b>
1.2.1.	Aplicaciones industriales	23
1.2.2.	Propiedades y clasificación	25
<b>1.3.</b>	<b>Acero inoxidable</b>	<b>27</b>
1.3.1.	Aplicaciones industriales	27
1.3.2.	Elementos de aleación y clasificación	28
<b>1.4.</b>	<b>Cermets</b>	<b>31</b>
1.4.1.	Propiedades	31
1.4.2.	Aplicaciones industriales	31
1.4.3.	Microestructura	32
1.4.4.	Proceso de fabricación	33
<b>1.5</b>	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>34</b>

### 1.1. Moldeo por inyección de polvos

El moldeo por inyección de polvos (PIM) es una tecnología pulvimetalúrgica que permite fabricar piezas con gran detalle y precisión, combinando las ventajas de la flexibilidad y la alta productividad del moldeo por inyección de plástico y las buenas prestaciones metalúrgicas.

Las piezas obtenidas se caracterizan por tener propiedades mejoradas, menor contaminación, y mayor densidad que las obtenidas por procedimientos clásicos [1]. También permite obtener piezas con formas complejas sin necesidad de realizar operaciones de acabado posterior, como sucede en otras técnicas [2,3].

Dentro del PIM se encuentra el moldeo por inyección de metales (MIM), en el que el polvo es un metal, o bien, el moldeo por inyección de cerámicos (CIM).

El PIM consiste por tanto en mezclar polvos metálicos o cerámicos con un sistema ligante o *binder*, para conformar la pieza deseada, después mediante *debinding* se elimina el ligante, y por último, mediante la sinterización se consigue la densidad de la pieza final.

El moldeo por inyección de polvos tiene su origen en 1930 [4], pero hubo que esperar medio siglo para que las empresas comenzasen a utilizarla, como fue el caso de una empresa americana que la utilizó para la fabricación de piezas aeroespaciales [2,5].

A mediados de los años 80, las empresas comienzan a mostrar interés por esta tecnología, en su mayoría para la producción de metales. A partir de los 90 se convirtió en una alternativa moderna y eficaz para la obtención de piezas, que se ha ido expandiendo de forma continua en los últimos 20 años, y resultando una técnica muy atractiva para diferentes sectores [2, 4, 5].

En cuanto al sistema ligante, las primeras patentes expiraron. El sistema ligante de cera polimérica descubierto por Ray Wiech, sigue considerándose como el pilar de la industria. A partir de los 90, el uso del sistema ligante de la cera parafina ha ido evolucionando hasta usar otras variantes como el polietilenglicol para poder eliminar la mayor parte de ligante con agua caliente [6].

En el ámbito económico cabe destacar que desde que se comenzó a utilizar la tecnología PIM en el ámbito industrial hasta la actualidad, ha tenido un gran crecimiento.

En 1986 el mercado alcanzó un tamaño de 10 millones de dólares y fue creciendo hasta que se alcanzaron los 40 millones de dólares en 1989. En 1994 se alcanzaron los 150 millones de dólares, continuando su expansión hasta los 400 millones de dólares en 1997 [7].

Actualmente, la industria PIM continúa creciendo de forma más lenta, en torno al 14% por año [5].

Si se analiza la Figura 1.1, se puede observar que en los últimos 20 años ha habido un crecimiento notable en el sector. Produciéndose un aumento tanto en las ventas anuales



como en el número de empresas dedicadas a esta industria, generando así un mayor número de empleos.

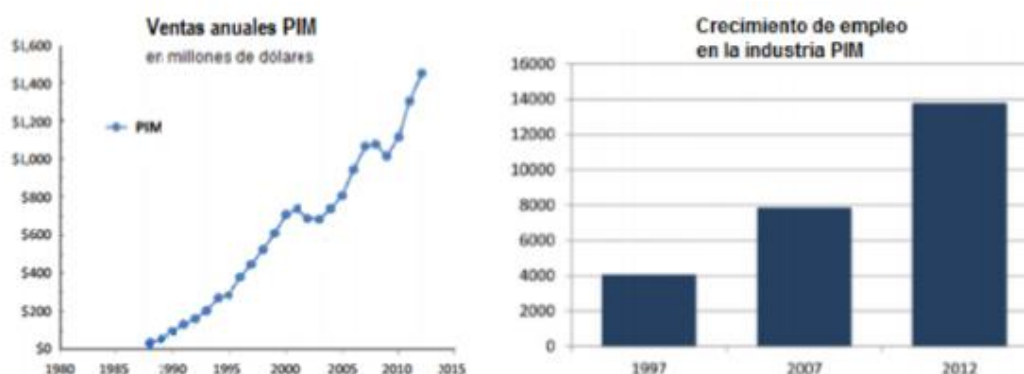


Figura 1.1. Ventas anuales de la industria PIM y crecimiento de empleo

En Europa, Asia y América del Norte se encuentran la mayoría de las empresas que desarrollan esta tecnología. En cada uno de estos continentes se fabrica un tipo de producto en el que tienen dominio con respecto a las demás zonas, por ejemplo, en Asia se dedican a la producción de componentes electrónicos para teléfonos móviles, en América del Norte se dedican a la producción de piezas de armas de fuego, y por último, Europa se dedica a fabricar componentes de automóvil [8].

En la Tabla 1.1 se muestra el porcentaje de ventas y de empleo.

Tabla 1.1. Porcentaje de empleo y ventas anuales por zonas productoras

Región	Empleo anual	Ventas anuales
Asia	61%	48%
América del Norte	19%	24%
Europa	18%	26%
Resto del mundo	2%	2%

Se prevé que en 2017, el mercado de PIM alcance los 3700 millones de dólares [7].

El PIM provee de componentes a una gran variedad de industrias:

Una de las principales áreas de aplicación es la ortodoncia para hacer brackets generalmente de acero inoxidable 316L [10]. En el sector aeroespacial se utiliza para la fabricación de componentes de cohetes, y bombas de combustible. Para el sector del automóvil también se fabrican diferentes piezas como los actuadores de los airbags, sincronizadores de transmisión en acero inoxidable, o mecanismos de la cerradura en aceros tratados térmicamente [9]. En el sector armamentístico también esta tecnología es utilizada para la fabricación de componentes de armas como munición, visores, estabilizadores, etc. En el sector de la electrónica, se crean microprocesadores, disipadores de calor, y móviles [9]. También se utiliza para la fabricación de herramientas de corte y molienda [11]; para la fabricación de objetos de uso cotidiano como las carcasas de los relojes, monturas de gafas y bisutería [9].

En la Figura 1.2 se puede observar las principales áreas de aplicación de PIM según su presencia en el mercado [12].

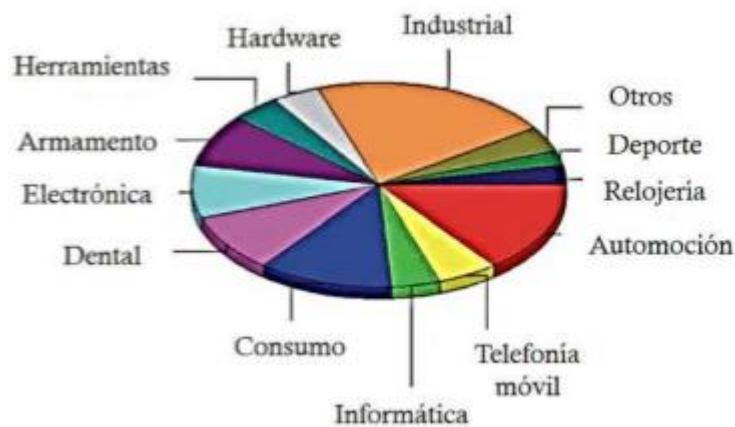


Figura 1.2. Principales áreas de aplicación de PIM según su presencia en el mercado

### 1.1.1. Descripción del proceso y características

El moldeo por inyección de polvos es un procedimiento complejo, en el que cada una de las diferentes etapas que lo componen debe optimizarse en función del material que se utilice.

Es un método que permite obtener piezas pequeñas con la forma deseada, mediante los siguientes procedimientos:

Primero, se mezcla el material de partida, formado por polvo metálico o cerámico, con el sistema ligante, también llamado *binder*, constituido de polímeros. Después de realizar la mezcla en la mezcladora, se obtiene un producto homogéneo, denominado *feedstock*, el cual debe tener un comportamiento reológico que le permita ser apto para su posterior inyección, y obtención de la forma deseada. La pieza resultante de la inyección compuesta de polvos y sistema ligante se denomina pieza “en verde”.

A continuación, la pieza “en verde” se somete a *debinding*, que es la etapa más costosa y de mayor duración de todo el proceso de PIM. Mediante el *debinding*, se obtiene la denominada pieza “en marrón”, que es la pieza “en verde” a la que se le ha eliminado la mayor parte del sistema ligante, y que se mantiene unida por la pequeña parte de ligante que queda, obteniéndose una pieza muy frágil [3].

La pieza “en marrón” se somete a sinterización, que es la última etapa del proceso de PIM. Durante esta etapa, las piezas se introducen en un horno a elevadas temperaturas próximas y siempre por debajo al punto de fusión del material, para eliminar el ligante restante, durante 20 horas aproximadamente [13].

Las piezas obtenidas por PIM presentan características similares a las piezas obtenidas por forja o colada [3]. Además, estas piezas presentan altas densidades después de la sinterización, que oscila entre 95-99%.

En la Figura 1.3 se muestra un esquema del procedimiento de obtención de las piezas mediante PIM.

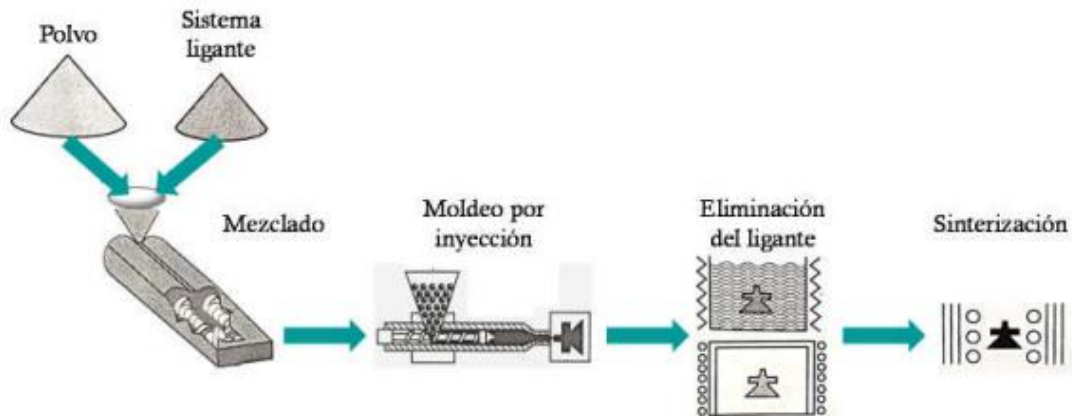


Figura 1.3. Esquema del procedimiento de obtención de las piezas mediante PIM

Con el moldeo por inyección de polvos se obtienen una serie de ventajas con respecto a otras técnicas de producción de piezas metálicas. A continuación, se citan algunas:

- **Flexibilidad de los materiales:** mediante el moldeo por inyección de polvos se pueden obtener componentes de una gran variedad de materiales, como cerámicos, metales (por ejemplo aceros: austeníticos (AISI 316L), que son los más usados, endurecibles por precipitación (17-4 pH), ferríticos (13Cr), o resistentes al desgaste), o cermets
- **Propiedades mejoradas:** mediante PIM se obtienen piezas con alto grado de densificación, entre el 95-99% [2]. Sus propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste, la corrosión y las propiedades magnéticas, se mejoran con respecto de otros procedimientos pulvimetalúrgicos [9].
- **Complejidad de forma:** mediante PIM se pueden obtener piezas con la forma deseada sin necesidad de aplicar operaciones de mecanizado. Esta tecnología permite obtener piezas con perforaciones, ranuras, roscas y superficies curvas [3].
- **Excelente acabado superficial:** los acabados superficiales de las piezas obtenidas por esta tecnología son excelentes, con unos acabados superficiales de  $1\ \mu\text{m}$  [2], por lo que no se requieren operaciones de acabado posteriores [14].
- **Tolerancias dimensionales estrechas:** se obtienen unas tolerancias estrechas del orden del micrómetro sin necesidad de realizar un mecanizado posterior.
- **Bajo coste de producción:** la producción mediante PIM es un proceso automatizable, y muy rentable en la producción de grandes lotes de piezas. Esto se debe a la eliminación de las operaciones secundarias, y de las operaciones de acabado que suponen un ahorro en los costes de producción, permitiendo así una rápida amortización. A esto hay que añadir que el material puede ser reutilizado, por lo que no hay pérdidas de material.

En la Figura 1.4 se representa el coste relativo de fabricación en función de la complejidad geométrica de las piezas, y del tipo de técnica utilizada. En dicha figura se puede observar lo citado anteriormente, en el que se demuestra que el proceso PIM, es un proceso más rentable con respecto a otras técnicas como el mecanizado o el moldeo

por colada, para piezas con una complejidad elevada, debido a que no es necesario realizar operaciones de acabado después de la sinterización de la pieza.



Figura 1.4. Representación del coste relativo de fabricación en función de la complejidad geométrica de las piezas, y del tipo de técnica utilizada

Sin embargo, el moldeo por inyección de polvos presenta una serie de limitaciones:

- **Tamaño de las piezas:** se suelen fabricar piezas de pequeño tamaño ya que son las más rentables de producir.
- **Espesor:** factor muy importante de cara a la eliminación del sistema ligante, por lo que ninguna parte de una pieza debe superar los 25 mm de espesor máximo, lo que implicaría realizar ciclos térmicos mucho más lentos y la aparición de defectos [17].
- **Masa:** factor de gran importancia, ya que cuanto mayor sea la masa de la pieza, mayor será la cantidad necesaria de polvos, lo que implica un encarecimiento de los precios [15,16].
- **Elevados costes:** cuanto mayor sea la automatización del proceso mayor será la inversión inicial [2]. Por ello, para rentabilizar el proceso, se deben producir grandes lotes de piezas.

En la Figura 1.5 se muestran ejemplos de piezas obtenidas por PIM en el que se puede observar que se tratan de piezas de pequeño tamaño, de espesores pequeños, y de geometrías complejas.



Figura 1.5. Piezas de tamaño pequeño, pequeño espesor y geometrías complejas obtenidas por PIM

En la Tabla 1.2 se hace un resumen de las características que debe tener una pieza para que se pueda producir mediante PIM [16].

Tabla 1.2. Características que debe tener una pieza para que se pueda producir mediante PIM

Características	Valor típico	Valor máximo	Valor mínimo
<b>Espesor de la pared (mm)</b>	3-9	25	0.30
<b>Dimensión (mm)</b>	-	150	0.20
<b>Peso (g)</b>	5-20	120	0.05
<b>Rugosidad superficial (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	8	4	20
<b>Tolerancia (%)</b>	0.50	0.30	-
<b>Radio (mm)</b>	0.30	-	0.10
<b>Densidad (%)</b>	98.50	100	97
<b>Complejidad geométrica</b>	Media/Alta	Muy Alta	-
<b>Serie anual</b>	300000	Millones	5000

### 1.1.2. Material de partida

El moldeo por inyección de polvos permite la fabricación de piezas de una amplia variedad de materiales. Los materiales más utilizados en esta industria para la fabricación de *feedstock* son los polvos metálicos o cerámicos, y el sistema ligante, que influirán en el comportamiento final del *feedstock*.

#### 1.1.2.1. Polvo metálico y cerámico

Para obtener los metales en forma de polvos se realiza mediante dos procedimientos:

- **Proceso físico:** uso de aleación mecánica, atomización en agua o gas.
- **Proceso químico o electroquímico:** reducción de óxidos, electrólisis, o la descomposición térmica mediante carbonilos.

Para la obtención de materiales cerámicos en forma de polvo se utiliza la síntesis inorgánica o la molienda mecánica de alta energía o mecano-síntesis [18].

Los polvos para poder ser inyectados con esta técnica deben cumplir los siguientes parámetros:

- **Tamaño de la partícula:** las partículas de menor tamaño son más favorables para alcanzar altos grados de densificación, ya que los polvos finos sinterizan más fácilmente que los gruesos, por ello, normalmente el tamaño medio de las partículas de polvo debe estar comprendida entre 0,5-20  $\mu\text{m}$  [4,19].
- **Morfología:** las partículas de polvo suelen ser esféricas ya que favorece las características de flujo de la mezcla de polvos con ligante (*feedstock*)

para inyectar, y proporciona una alta densidad de empaquetamiento de partículas. Esta morfología esférica tiene el inconveniente que al quitar el ligante en el *debinding* es más complicado mantener la forma de la probeta, y tienen menor resistencia [19].

- **Distribución de los tamaños de la partícula:** esta distribución debe ser moderadamente amplia para conseguir así una buena densidad de empaquetamiento, y una buena sinterabilidad [4].

También hay que añadir que los polvos utilizados para ser inyectados deben cumplir:

- El polvo no se debe aglomerar [4].
- Debe haber suficiente fricción en las partículas para que no se produzca distorsión tras eliminarse el sistema ligante [4].
- No debe haber poros en las partículas, y la superficie ha de estar limpia para que se obtenga una buena interacción con el sistema ligante [4].
- Deben tener bajo riesgo de toxicidad y de explosión [4].
- El coste de polvos debe ser asequible [4].

#### 1.1.2.2. Sistema ligante

El sistema ligante está constituido por un polímero o mezcla de polímeros cuya función es aglutinar las partículas de polvo y servir de medio para permitir su moldeo por inyección. Por otro lado debe mantener la forma de la pieza hasta el *debinding* [20].

Según la naturaleza de los polímeros que los constituyen, los sistemas ligantes se clasifican en cinco grupos: sistemas ligantes basados en polímeros termoplásticos, polímeros termoestables, en geles, sistemas ligantes basados en agua y sistemas ligantes inorgánicos [3].

Los polímeros más utilizados son los termoplásticos y los basados en una cera o aceite.

El polímero termoplástico aporta resistencia y estabilidad dimensional a la pieza en verde, y además, tiene la ventaja de que son reutilizables porque se funden al aumentar la temperatura, y al enfriarse solidifican, minimizándose la pérdida de material [21].

En el momento en el que se requiera una alta resistencia de la pieza en verde se debe utilizar un polímero termoestable, con el inconveniente de que no puede reutilizarse, porque al mezclarse los agentes de curado con el material de relleno y se inicia la reacción de entrecruzado al elevar la temperatura, la reacción es irreversible [22].

Los sistemas ligantes más utilizados, hoy en día, en la industria PIM son los basados en las ceras poliméricas o polipropilenos. Están compuestos por multicomponentes y es necesario realizar la etapa de eliminación térmica de

manera gradual o en varias etapas, utilizando disolventes orgánicos, como el hexano y el heptano, que son nocivos para la salud.

En la elección del sistema ligante para realizar nuestro Trabajo Fin de Grado, se ha optado por uno más respetuoso con el medio ambiente, que permita usar agua como disolvente, en vez de los disolventes orgánicos utilizados hasta el momento, esto implica algo novedoso en nuestro estudio.

En la selección de un sistema ligante se deben tener en cuenta los siguientes aspectos [20,23]:

- **Interacción con el polvo:** el sistema ligante debe tener buena adhesión con el polvo para que el material en las etapas que implican alta temperatura no se degrade, ha de ser químicamente pasivo a las partículas de polvo y atraerlas por capilaridad, y por último, una buena mojabilidad para lo que se utiliza un ángulo de contacto bajo.
- **Características del flujo:** esto es uno de los aspectos más importantes en un sistema ligante, este debe tener una viscosidad baja a la temperatura de moldeo, los cambios de viscosidad con la temperatura deben ser mínimos durante el moldeo, y el sistema ligante debe permanecer rígido tras el enfriamiento para mantener la forma de la pieza.
- **Eliminación:** el sistema ligante se elimina en el *debinding*, y debe eliminarse fácilmente, por ello se suelen utilizar multicomponentes para realizar la eliminación en varias etapas. Los residuos resultantes del proceso de eliminación no deben de ser corrosivos, ni tóxicos. La descomposición térmica debe ser superior a la temperatura de mezclado y de moldeo [24].
- **Procesamiento:** el sistema ligante debe presentar las siguientes características durante el proceso de elaboración de las piezas:
  1. Respetuosos con el medio ambiente.
  2. Bajo coste y alta disponibilidad en el mercado.
  3. Alta resistencia, conductividad térmica, rigidez.
  4. Bajo coeficiente de expansión térmico.
  5. No deben reaccionar con el medio por lo que si se almacenan tienen una larga vida.
  6. Durante las etapas de mezclado e inyección, la temperatura de degradación de los materiales debe ser superior que con las temperaturas de trabajo.

Hay que remarcar que en el *feedstock*, el sistema ligante varía entre un 15-50% en volumen en función del tipo de ligante utilizado y de las características del polvo con el que vaya a ser mezclado. La carga óptima de polvo suele estar comprendida entre un 2-5% de la carga crítica obtenida [4].



### 1.1.3. Etapas del proceso

Después de escoger los polvos y el sistema ligante que mejor se adecuan para nuestras piezas, le siguen una serie de etapas que componen el proceso del moldeo por inyección de polvos que son: el mezclado, la eliminación del sistema ligante o *debinding*, y por último, la sinterización.

#### 1.1.3.1. Mezclado

Esta etapa se realiza a altos esfuerzos de cizalla y a temperaturas próximas a los puntos de fusión de los polímeros. Este proceso es muy importante, ya que, después de haberse realizado el mezclado, no se pueden corregir las siguientes etapas [25].

Tras el proceso de mezclado se debe obtener un *feedstock* homogéneo, en el que el sistema ligante recubra todas las partículas de polvo de manera uniforme, minimizando así la segregación en la etapa de moldeo [7] y evitando la formación de grietas y/o poros.

Para conseguir el *feedstock* correcto se debe garantizar que la relación entre el sistema ligante y la carga de polvo sea óptima. Para ello, se deben optimizar una serie de parámetros como: el tiempo de mezclado, la temperatura de la mezcla, la composición del ligante, la manera de adicionarlo, la carga de polvo, y la velocidad de cizalla.

El *feedstock* debe albergar la máxima carga de polvo posible, sin comprometer las características de flujo a una alta viscosidad. A esta carga se la denomina carga óptima, y es muy importante determinar dicha carga de polvo para que el *feedstock* posea una viscosidad relativamente baja para poder ser inyectado y moldeado fácilmente [4,25].

#### 1.1.3.2. Inyección

El moldeo por inyección del *feedstock* se realiza con un equipo de inyección de polímeros convencional, la diferencia entre las inyectoras utilizadas en PIM con respecto a las utilizadas en el moldeo de plásticos, está en que algunas características cambian como [26]:

- Los materiales de los componentes utilizados deben ser resistentes al desgaste y deben tener recubrimientos para evitar dicho desgaste.
- El control de la inyección y el proceso de extrusión es más exhaustivo.
- La presencia de refrigeración en el molde, para controlar el enfriamiento de la pieza.
- La geometría del tornillo es diferente para la inyección de polímeros que para la de metales. En la Figura 1.6 se muestran diferentes geometrías de los husillos utilizados en la inyección.





Figura 1.6. Husillos con distintas geometrías utilizados en la inyección

En el proceso de inyección, lo primero es alimentar la máquina con el *feedstock*. Éste debe ser triturado y convertido en forma de pellet, y se alimenta por la tolva de la inyectora, una vez dentro adquiere fluidez gracias a la temperatura en el barril, y el husillo inyecta el material, obligándolo a pasar por la boquilla hacia el molde, con una presión de inyección determinada.

Una vez inyectado el material, el tornillo se mueve hacia delante aplicando una presión para evitar que la pieza sufra una contracción durante el enfriamiento, esta presión suele ser menor que la de inyección [27].

El siguiente paso es hacer girar el tornillo para que el pellet circule desde la tolva hasta la boquilla cerrada, y se almacene provocando una presión contra el tornillo que lo hace retroceder hasta que haya suficiente material para inyectar. Por último, se abre el molde, y se extrae la pieza de la cavidad [27].

El proceso de inyección puede producirse a alta o a baja presión. La diferencia está en que la inyección a baja presión (presión por debajo de 60 MPa) requiere costes de inversión de máquinas y herramientas menores que los de alta presión, con la salvedad que el empaquetamiento de polvo es menor, se producen defectos en la pieza extraída del molde al aplicar para ello una presión posterior, y por último, el sistema ligante debe presentar una baja viscosidad para ser inyectado [3].

Como el volumen de producción mediante este sistema es pequeño, y esto implica altos costes unitarios de las piezas obtenidas, una manera de aumentar la producción cuando se necesitan grandes lotes de piezas, y una forma de reducir los costes unitarios, es utilizar moldes con múltiples cavidades [26].

La máquina inyectora, representada en la Figura 1.7, consta de tres partes:

- Unidad de inyección: formada por el cilindro de plastificación junto con los calentadores y el husillo, y es la encargada de fundir, mezclar e inyectar el material [28].
- Unidad de cierre: sistema hidráulico, cuya fuerza de cierre debe ser mayor que la ejercida por el material fundido al ser inyectado, para evitar que se escape material, y se produzcan defectos en las piezas [28].
- Molde: esta parte permite obtener la forma de la pieza deseada, para la cual hay que realizar un buen diseño, porque en su interior las piezas sufren contracciones. Está formado por un plato fijo y un plato móvil. El molde consta de diferentes partes: la cavidad, los canales, y las barras expulsoras, que permiten la extracción de la pieza de la cavidad [28].

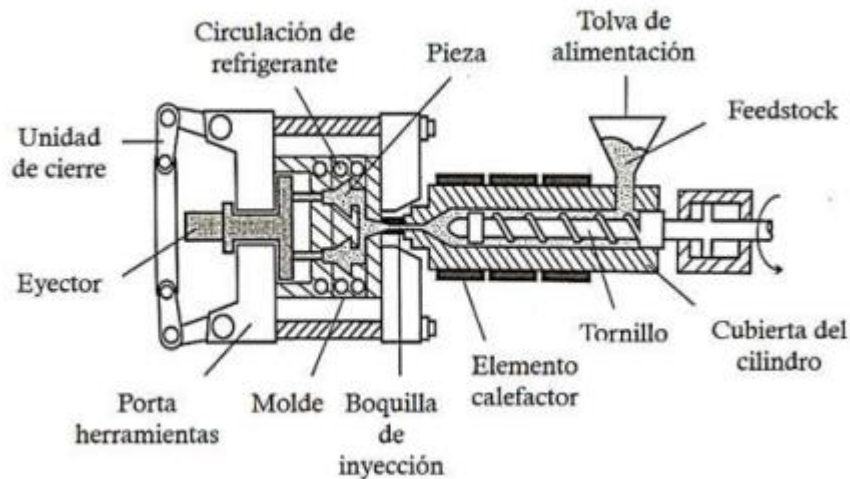


Figura 1.7. Partes de una máquina inyectora.

### 1.1.3.3. Eliminación del sistema ligante

El proceso de eliminación del ligante de la pieza en *verde* tiene el objetivo de producir la eliminación de la mayor parte de ligante posible en un período de tiempo reducido, y manteniendo la forma de la pieza tras su eliminación [26].

Tras la eliminación del ligante se obtiene la pieza en *marrón*, y la forma de la pieza se mantiene gracias a los restos de ligante que quedan en la pieza, y que posteriormente se eliminarán en el proceso de sinterización.

Se puede dar el caso en que tras el *debinding* la pieza en *marrón* obtenida carezca de ligante, y mantenga su forma debido a una reordenación de las partículas entre la cuales aparecen unas fuerzas de interacción denominadas capilares.

Cuanto menor sea el tamaño de las partículas, y éstas tengan una forma más irregular, las fuerzas que aparecen entre ellas serán mayores [29].

Cabe mencionar que este proceso requiere un control muy cuidadoso en comparación con el resto de etapas del PIM, debido a que una eliminación incompleta de ligante puede producir defectos como grietas y/o distorsiones en las piezas. También se producen residuos de carbono que provocan la degradación de las diferentes propiedades de los materiales [30].

Para eliminar el sistema ligante de la pieza en *verde* se realiza por medio de diferentes métodos:

- **Eliminación con disolvente**

Este método consiste en sumergir la pieza en *verde* en un fluido que disuelve uno o más materiales del sistema ligante, manteniendo al resto íntegros. Normalmente este proceso se combina con otras técnicas. Como resultado de la eliminación, se producen una red de poros interconectados, y tras la eliminación del disolvente, los componentes no solubles, se eliminan por medio de eliminación térmica. La red de poros está abierta al exterior y

permite que el ligante no eliminado en el proceso de disolución se degrade térmicamente en un tiempo menor, evitándose la formación de defectos [30].

Hay veces que el uso de algunos disolventes supone un peligro ya que son sustancias tóxicas, inflamables, y contaminantes [30].

En este Trabajo Fin de Grado la novedad está en que se usa un sistema ligante más respetuoso con el medio ambiente, porque uno de sus componentes, el polietilenglicol, que es un polímero soluble en agua.

Este método de eliminación se realiza por medio de dos técnicas:

1. Extracción por inmersión: consiste en sumergir la pieza en un fluido que disuelve uno o más componentes del sistema ligante, manteniendo al resto íntegros, después es necesario secar la pieza [30,31].
2. Extracción supercrítica: consiste en la eliminación de uno o más componentes del sistema ligante por medio de un fluido a alta presión y a una temperatura superior al punto crítico. En esta técnica es necesario el uso de dispositivos de control de la presión y de la temperatura. Esta técnica, se utiliza en sistemas ligantes en el que uno de sus componentes sean ceras [32].

En la Figura 1.8 se muestra el proceso de eliminación del sistema ligante sumergido en un disolvente.

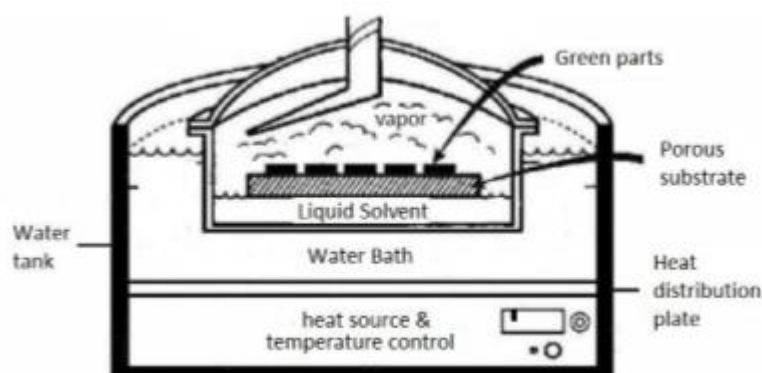


Figura 1.8. Eliminación del sistema ligante por inmersión

#### • Eliminación térmica

Esta técnica se realiza después de la eliminación con disolvente, y se lleva a cabo a través de la acción del calor, es decir, por degradación térmica.

Esta etapa se debe realizar de una manera lenta, y de forma gradual para conseguir la mayor eliminación del polímero que sea posible, y evitar que los gases producidos en la degradación generen distorsiones, grietas, etc., en la pieza, y también, porque se usa un sistema ligante formado por varias componentes [33].

El tiempo en el que se somete a la pieza a degradación es función de varios factores, uno de ellos depende del polímero que se va a degradar, y otro es

dependiendo de la atmósfera en la que se realiza el *debinding*, ya que ésta influye en la velocidad de separación del ligante, en la densidad, y en la cantidad de oxígeno [33].

Una de las atmósferas utilizadas en el *debinding* térmico, es el aire, que lo que hace es volver a iniciar la salida del ligante que todavía queda en el interior de la pieza, a través de una serie de reacciones producidas entre la red de poros interconectados, surgidos por la eliminación de ligante en la etapa anterior [4].

Este tipo de *debinding* exige un control del proceso, debido a que si se produce un aumento de temperatura en poco tiempo, ésta generará un aumento excesivo de la presión en el interior del núcleo dando lugar a defectos en la pieza. Por ello, una solución a esto, es producir calentamientos lentos, a temperaturas de degradación de los polímeros restantes, empleando para ello un tiempo de eliminación comprendido entre 10 y 60 horas.

El *debinding* térmico se caracteriza por ser un proceso simple, seguro, y respetuoso con el medio ambiente [34].

Cuando se aplica este tipo de eliminación a la pieza una de las características que se ve afectada es su resistencia mecánica que disminuye, lo que la convierte en una pieza frágil debido a que la pieza mantiene su forma por la unión débil entre las partículas de polvos, unidas por enlaces de difusión [34].

En la Figura 1.9 se muestra el proceso de eliminación de ligante por degradación térmica a través de los poros [35].

La extracción por capilaridad es un proceso por el que los materiales son calentados, y que están en contacto con un material en polvo de grano muy fino o sobre un sustrato permeable, que absorbe o elimina los materiales del sistema ligante fundidos a una alta velocidad [36].

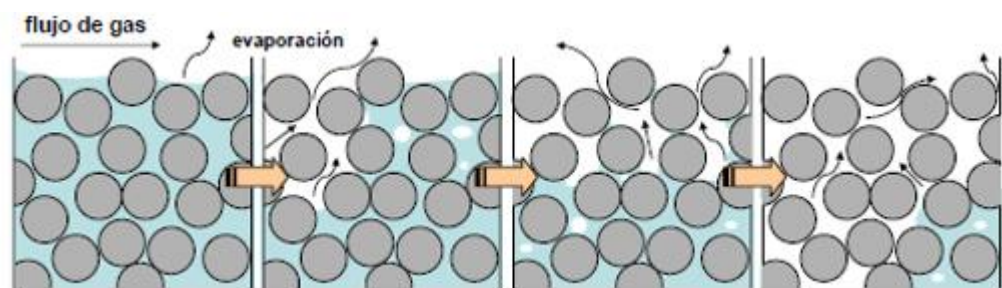


Figura 1.9. Esquema del proceso de eliminación del ligante por degradación térmica a través de los poros

- **Eliminación catalítica**

Este tipo de eliminación se utiliza para sistemas ligantes que posean poliacetales, como por ejemplo el polióxido de metileno (POM). En este proceso el POM es reducido a formaldehído en presencia de ácido nítrico.

Las características de este tipo de eliminación son:

1. Proceso rápido (entre 4 y 6 horas), y efectivo, que está limitado a un sólo tipo de ligante.
2. La pieza tras el proceso mantiene su forma original, por lo que se trata de un proceso con una extraordinaria retención de forma.

Uno de los inconvenientes además del de estar limitado a un sólo tipo de ligante, es que implica el uso de un agente catalítico, que es gaseoso y ácido, muy nocivo y peligroso para la salud, por lo que se requiere de equipamientos especiales para tratar estos gases corrosivos [30,37].

En la Figura 1.10 se muestra un ejemplo de horno utilizado en este tipo de eliminación [4].

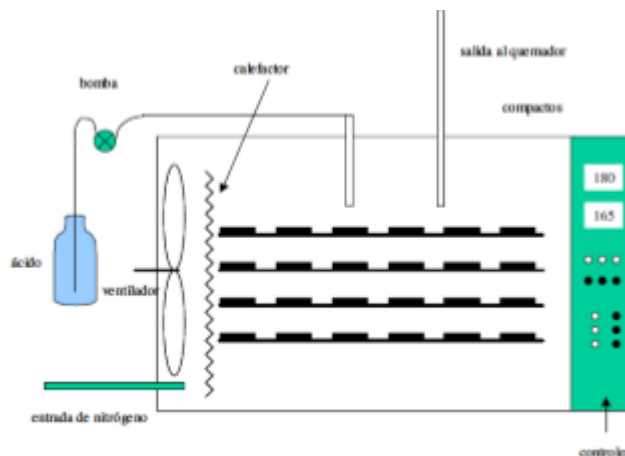


Figura 1.10. Horno para eliminación catalítica

#### 1.1.3.4. Sinterización

La sinterización es la última etapa del proceso de moldeo por inyección de polvos, en este proceso hay dos parámetros muy importantes: la densidad, en la que las piezas alcanzan un alto grado de densificación, y la contracción de la pieza.

El objetivo de este proceso es convertir la pieza en marrón en piezas metálicas compactas, sin alterar su geometría. Durante el proceso de sinterización, la pieza se densifica a través de la reducción de los espacios libres entre las partículas de polvo.

La sinterización es un proceso activado térmicamente, en el que tienen lugar diferentes movimientos atómicos [38]. La sinterización se puede clasificar en dos tipos: en estado sólido y en estado líquido.

A continuación se explican los dos tipos de sinterización:

- Sinterización en estado sólido:

Se realiza a temperaturas que se encuentren en un rango comprendido entre el 70-90% de la temperatura de fusión de los polvos metálicos o cerámicos. La temperatura del horno es suficientemente alta para iniciar el proceso de recrystalización de las partículas de los polvos, y favorecer el transporte de la masa, pero lo suficientemente baja para que las partículas no fundan [25]. Durante el proceso de sinterización los principales factores que contribuyen en dicho proceso son [39]:

1. Relativos al material: la pureza, forma y tamaño de las partículas, etc.
2. Relativos al proceso de sinterización: temperatura, tiempo, atmósfera, presión, y tamaño de la partícula.

En la Figura 1.11 se muestra un esquema con los diferentes mecanismos de difusión en el proceso [40]:

En la fase inicial de la sinterización, aparecen uniones entre las partículas de polvo, llamadas cuellos de sinterización. La formación de estos cuellos se ve favorecida por los mecanismos de difusión volumétricas, y superficial. No hay un crecimiento de los granos considerable. En esta fase el grado de densificación que hay es bajo, aproximadamente un 65%.

A medida que aumenta el tiempo, en la segunda fase, los cuellos crecen, el tamaño de los poros disminuyen, y el material aumenta de densidad, pudiendo alcanzar un grado de densificación hasta del 90%. Para que se produzca la densificación del material, ha de existir transporte de masa desde el interior de las partículas hasta los cuellos, por medio de una serie de mecanismos de transporte de masa que favorecen la densificación y que son la difusión volumétrica, la difusión en borde de grano, y los flujos plástico y viscoso.

En la última etapa de la sinterización, permanecen algunos poros aislados, de forma redondeada, y aumenta el tamaño de los granos, pero debe ser controlado para poder alcanzar la máxima eliminación de la porosidad.



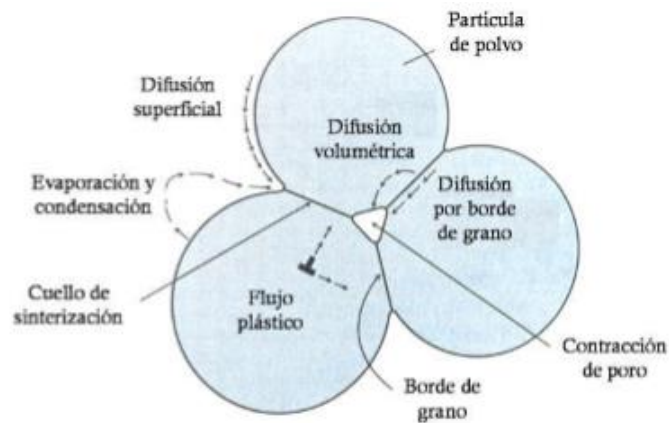


Figura 1.11. Mecanismos de difusión de la sinterización en estado sólido

Tras el proceso de sinterización, se obtiene una pieza final altamente contraída con respecto a la pieza en verde, pero con las mismas proporciones geométricas [40].

- Sinterización en estado líquido:

Es aquella en la que uno de los componentes de la aleación funde durante el proceso de sinterización. Al estar en fase líquida, la velocidad de transporte de masa aumenta, y con ello, la densificación se realiza de forma más rápida. Se consiguen aleaciones más homogéneas, y densidades más altas.

En la Figura 1.12 se muestran los principales factores que influyen en la sinterización que son: la temperatura, la densidad en verde y el tamaño de las partículas.

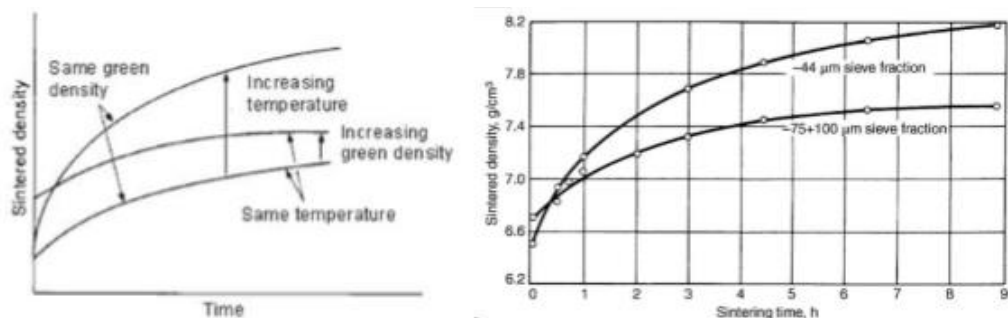


Figura 1.12. Principales factores en la sinterización

Analizando el gráfico de la imagen de la izquierda, se observa que cuanto mayor sea el incremento de la temperatura para una misma densidad en verde, mayor será la densidad de sinterización alcanzada. También, cuanto mayor sea el incremento de densidad en verde para una misma temperatura, la densidad de sinterización alcanzada será mayor.

En el gráfico de la imagen de la derecha se observa que para un mismo tiempo de sinterizado, cuanto menor sea el tamaño de las partículas mayor será la densidad de sinterización alcanzada.

Esta sinterización en fase líquida tiene una serie de limitaciones, como: el control de la cantidad de la fase líquida, la formación de porosidad secundaria, y el control de la contracción dimensional que sufren las piezas al sinterizarlas, todo esto, sin perder estabilidad dimensional, y mejorando la densificación [41,42].

En la Figura 1.13 se muestran piezas en las que podemos observar la contracción dimensional que han experimentado al sinterizarlas [39].



Figura 1.13. Piezas en marrón (izquierda) y pieza sinterizada (derecha)

## 1.2. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos inorgánicos, formados por elementos metálicos y no metálicos, unidos entre sí a través de enlaces iónicos y/o covalentes. Este tipo de materiales se utilizan en aplicaciones como equipamiento deportivo, biomaterial, joyería, rodamientos, etc. [43].

Los materiales cerámicos utilizados en PIM que suelen ser óxidos o carburos, tienen mala conductividad térmica, densidad baja, y son frágiles [43].

### 1.2.1. Aplicaciones industriales

En la actualidad este tipo de materiales se utiliza en múltiples aplicaciones industriales, como:

- Sector de la automoción: como mencionamos en el punto anterior, en este sector se han realizado grandes avances tecnológicos, lo que ha permitido la sustitución de piezas fabricadas en acero por materiales cerámicos. Algunos ejemplos de aplicación son el uso de materiales cerámicos en: bujías ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), catalizadores (cordierita), vidrios templados, y en algunas partes de los sistemas de frenos ABS, etc. [44]. En la Figura 1.14 se muestra una bujía y freno de disco cerámico:





Figura 1.14. Bujía (izquierda), freno de disco (derecha)

- Sector aeroespacial: los materiales cerámicos, debido a que son muy ligeros, tienen muy buen comportamiento a altas temperaturas y a situaciones críticas, se utilizan en este campo para fabricar, por ejemplo, sensores resistentes a altas temperaturas, y sellos para las turbinas de gas. Otros ejemplos son los rodamientos de nitruro de silicio para ahorrar en peso, y aumentar su vida útil [45]. En la Figura 1.15 se muestra un ejemplo de rodamiento de nitruro de silicio.



Figura 1.15. Rodamiento de nitruro de silicio

- Sector de la electrónica: los materiales cerámicos se utilizan para la fabricación de memorias, transistores, sensores, etc. Debido a sus propiedades dieléctricas. En la Figura 1.16 se muestra un ejemplo de elemento electrónico fabricado de material cerámico [46].



Figura 1.16. Placa base de ordenador

- En biomedicina: se fabrican implantes quirúrgicos, órganos artificiales y prótesis; es necesario que los materiales utilizados para su fabricación sean biocompatibles y ligeros [47]. En la Figura 1.17 se muestra un ejemplo de prótesis.



Figura 1.17. Prótesis médica

- En defensa: se utilizan los materiales cerámicos para la fabricación de chalecos antibalas, fabricados de carburo de boro [48].
- En la vida cotidiana: los materiales cerámicos son utilizados para la fabricación de utensilios generalmente de cocina como, por ejemplo, algunos electrodomésticos como las vitrocerámicas, y útiles necesarios para cocinar (como sartenes, cuchillos, etc.) que tienen una duración mayor que los fabricados de aceros (Figura 1.18) [48].



Figura 1.18. Sartenes de cocina fabricadas de cerámicos

### 1.2.2. Propiedades y clasificación

Los materiales cerámicos son materiales que, cuando son sometidos a esfuerzos superiores a su límite elástico, rompen produciéndose rotura frágil, sin sufrir deformación plástica previa a la rotura, es decir no tienen comportamiento dúctil. Cabe destacar que algunos cerámicos presentan un alto módulo elástico, que puede llegar a ser el doble que el de algunos aceros [49].

Hay que destacar que este tipo de materiales presentan un mejor comportamiento cuando son sometidos a compresión que a tracción, debido a la dificultad de movimiento que presentan sus dislocaciones. Debido a esto, se utilizan estos materiales en aplicaciones que presenten cargas a compresión [50].

En la Tabla 1.3 se muestra los materiales cerámicos más utilizados con sus respectivas resistencias de compresión y de tracción [49].

Tabla 1.3. Características de algunos materiales cerámicos

Material	Resistencia a compresión (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 85% en peso	1930	155
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 90% en peso	2480	220
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 94% en peso	2103	193
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 96% en peso	2067	193
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 99,5% en peso	2618	262
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 99,9% en peso	3790	310
$\text{ZrO}_2$ (Mg-PSZ)	1758	352
$\text{SiC}_\alpha$	2500	307
$\text{B}_4\text{C}$	2855	155 ( a 980 °C)
$\text{TiB}_2$	5700	300-400

La causa por la que los materiales cerámicos soportan poco esfuerzo es por la presencia de poros, que disminuyen su resistencia [50].

Los materiales cerámicos tienen muy buenas propiedades térmicas, porque presentan altos puntos de fusión, que les permite ser resistentes a la oxidación cuando se les somete a temperaturas por encima de la de fusión. Un ejemplo de material cerámico que presenta estas características es el carburo de silicio, utilizado como recubrimiento de algunos metales [49].

Los materiales cerámicos se clasifican en:

- Cerámicas tradicionales: arcillas, porcelanas, productos derivados de la arcilla, abrasivos, cementos, sílice, y arcillas refractarias [51].
- Cerámicos avanzados: se trata de materiales químicamente inertes, es decir, que no reaccionan al someterlos a altas temperaturas, tienen muy buenas propiedades mecánicas (son muy duros), térmicas y eléctricas. Debido a sus buenas propiedades, resultado de un control exhaustivo de su composición y microestructura, que garantizan su buen funcionamiento, hacen que este tipo de cerámicos sean muy costosos [52].
- Vidrios: se trata de silicatos no cristalinos que contienen otros óxidos como por ejemplo el CaO, que presentan una serie de características que hacen que sean utilizadas para fabricar recipientes, bombillas, etc. [53].

Los materiales cerámicos se fabrican por dos métodos [53]:

- Con presión: este tipo de conformado presenta diferentes técnicas de obtención del material cerámico como son:
  1. Prensado uniaxial.
  2. Moldeo por Inyección de Polvos (PIM).
  3. Extrusión.
  4. Prensado Isostático en Frío o en Caliente (CIP o HIP).

- Sin presión: este tipo de conformado presenta diferentes técnicas como son:
  1. Slip Casting.
  2. Tape Casting.

Los materiales cerámicos son conformados a partir de partículas de polvo que deben mezclarse con aditivos para poder ser prensados, además estos polvos no se deforman cuando se prensan, pero al compactarlos para obtener la forma deseada, se producen poros que influirán negativamente en las propiedades mecánicas, disminuyendo su capacidad de soportar diferentes esfuerzos, como se explicó anteriormente [43].

### 1.3. Acero inoxidable

Los aceros inoxidables son aleaciones férreas que contienen hierro, cromo con una proporción mínima de 10,5%, y otros elementos como el níquel con una proporción mínima de 2%, molibdeno, manganeso, silicio, y titanio entre otros que le confieren una resistencia a la corrosión en diferentes aplicaciones. Según los porcentajes de cada elemento que tenga nuestro acero, éste tendrá unas propiedades distintas [54].

La resistencia a la oxidación de los aceros inoxidables viene de la capacidad que tienen de pasivarse en un ambiente oxidante, y esto lo hacen formando una capa de óxido de cromo que protege al acero inoxidable, y que da lugar al denominado acero inoxidable en estado *pasivo*. Esta película que recubre el acero se vuelve a formar en caso de que sea dañado porque el ambiente sea demasiado oxidante, y esto es así, debido a que se trata de una película pasiva e inerte, muy fina y adherida al acero, que le permite proporcionar una protección permanente al acero [54].

La importancia de este tipo de aceros reside en sus buenas propiedades que hace que sean utilizadas en diferentes industrias, desde aplicaciones de la vida cotidiana (automóviles, calderas, tuberías, edificios, etc.), e industrias más complejas (química, petrolífera, nuclear, etc.) [54].

#### 1.3.1. Aplicaciones industriales

El acero inoxidable debido a sus buenas propiedades se utiliza en diferentes industrias que se pueden dividir en dos, según su aplicación:

- En el sector industrial: el 24% de las aplicaciones pertenece a la industria cervecera y de alimentación, el 19% pertenece a la industria química para producir gas y aceite, el 8% al sector del transporte, el 7% para producir energía, el 6% a la industria del textil y del papel, el 5 % destinado a la construcción, y el otro 5% para otras aplicaciones.
- En artículos de consumo: el 9% en cubertería y cacerolas, el 8% a lavadoras y lavavajillas, el 4% fregaderos y equipos de cocina, y el 5% a otras aplicaciones

En dicho gráfico se recogen los porcentajes de aplicación de los artículos de consumo y del sector industrial citados anteriormente. Además, se puede observar que el acero inoxidable es destinado a la producción de productos del sector industrial, y que la mayoría de artículos de consumo están destinados a productos de cocina [56]. El principal productor de acero inoxidable es China, seguido de países del Oeste de Asia,

Europa y África. En la Tabla 1.4 se muestra la producción de acero inoxidable en 2016 [56].

Tabla 1.4. Producción de acero inoxidable en el 2016

Región	Producción total (toneladas)
Oeste de Europa/ África	5762
Centro y Este de Europa	189
América	2178
Asia Oeste	7372
China	18083
Mundo	33585

### 1.3.2. Elementos de la aleación y clasificación

El acero inoxidable tiene buena resistencia a la corrosión, y también buenas propiedades mecánicas a temperatura ambiente como son: buena ductilidad, elasticidad, dureza, y resistencia al desgaste. Posee buena resistencia a baja y alta temperatura, se comporta mejor que otros materiales a alta temperatura. Es un material respetuoso con el medio ambiente, reciclable, y de larga vida útil; además poseen buenas propiedades higiénicas que hacen que sean útiles en la industria farmacéutica y alimenticia [57].

Los elementos de aleación presentes en los aceros inoxidables son estabilizadores de la austenita, también llamados gammágenos, o bien, son estabilizadores de la ferrita, llamados alfégenos.

Cuando el acero contiene simultáneamente varios elementos de la aleación, su estructura depende de la suma de sus acciones respectivas, y producirá diferentes efectos en el acero.

Los elementos estabilizadores de la austenita del acero son:

1. El **manganeso**: a pesar de considerarse durante largo tiempo como un gammágeno, en verdad no favorece la formación de austenita sino que únicamente aumenta la estabilidad de la austenita después del enfriamiento, también se utiliza para estabilizar la ferrita a altas temperaturas. Se utiliza para aumentar la ductilidad en caliente, y además el manganeso mezclado con azufre produce un aumento de la resistencia a la corrosión por picaduras [55,58].
2. El **níquel**: la adición de níquel aumenta la resistencia a la corrosión. Se trata de un elemento que aumenta la estabilidad de la austenita como se puede ver en la Figura 1.19. La presencia de este elemento gammágeno modifica la microestructura del acero y permite obtener aleaciones con mejores propiedades mecánicas como una mejor ductilidad, soldabilidad, y resistencia mecánica en caliente [55,58].

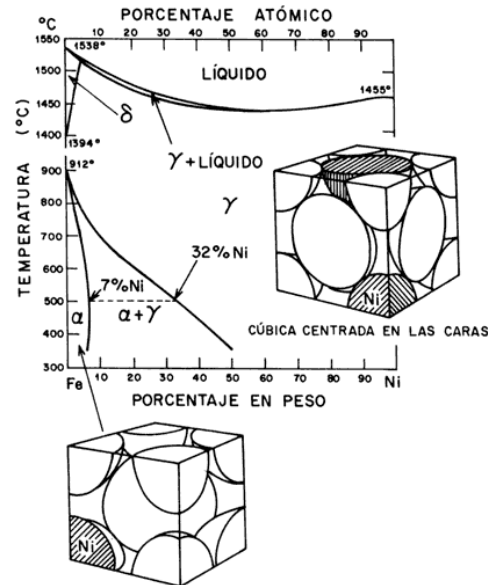


Figura 1.19. Diagrama hierro níquel

Los elementos estabilizadores de la ferrita del acero son:

1. El **cromo**: responsable en su mayoría de aportar al acero su resistencia a la corrosión, que produce sobre el metal una capa delgada de óxido sobre la superficie del metal, su formación es únicamente posible en medios oxidantes, y es una capa impermeable e insoluble en el medio corrosivo. Esta capa se puede romper en medios muy agresivos, pero se vuelven a reconstruir. Cuanto mayor sea el contenido, mayor será la resistencia a la corrosión pero también se producen pérdidas en las propiedades mecánicas del acero, por lo que habrá que incrementar el contenido de otros elementos para conseguir una buena resistencia a la corrosión y se mantengan las propiedades mecánicas [58].
2. El **silicio**: aumenta la resistencia a la corrosión del acero frente al aire y los gases oxidantes calientes, y en soluciones oxidantes a bajas temperaturas, se emplea principalmente en aleaciones resistentes al calor [55].
3. El **molibdeno**: favorece la resistencia mecánica en caliente de los aceros austeníticos, y además influye sobre la pasividad y la resistencia química de los aceros inoxidables a ácidos reductores en presencia de iones de cloruro frente a los cuales la pasividad del cromo es poco estable [60]. El molibdeno promueve la microestructura ferrítica, por otro lado, aumenta el riesgo de producirse fases secundarias en las capas ferríticas, dúplex y austeníticas [55].
4. El **carbono**: se encarga de la formación de la microestructura austenítica, y de aumentar la resistencia mecánica del acero. Reduce la resistencia a la corrosión ya que se forman carburos en el borde de grano [58].

En determinados casos se añaden diferentes elementos como azufre, selenio, y fósforo, que facilitan el mecanizado y favorecen la obtención de aceros inoxidables de buena maquinabilidad [59].

Los aceros inoxidables se clasifican en: austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecibles por precipitación y dúplex. Estas cinco familias están recogidas en la norma UNE-EN 10088; 2006 [60].

La mayoría de estudios sobre el moldeo por inyección de aceros inoxidables se han realizado a aceros inoxidables endurecibles por precipitación y reforzados por partículas, austeníticos, como en nuestro caso.

En la Tabla 1.5 se recogen las principales características de las tres familias de aceros, más importantes [61].

Tabla 1.5. Características de los aceros inoxidables

Tipo	Resistencia a la corrosión	Dureza	Magnético	Endurecible por TT*	Soldabilidad
<b>Austenítico</b>	Excelente	Alta	No	No	Excelente
<b>Ferrítico</b>	Buena	Media/ Baja	Sí	No	Limitada
<b>Martensítico</b>	Baja	Alta	Sí	Sí	Pobre

\*TT: *tratamiento térmico*

- Acero inoxidable austenítico:

Está formado por elementos gammágenos que son estabilizadores de la austenita, es decir, están formados por manganeso y níquel principalmente. Se trata de una estructura cúbica centrada en las caras [65]. Este tipo de acero no es magnetizable debido a que su estructura interna está formada por austenita y por la presencia de níquel. Presentan una baja resistencia mecánica frente a otros aceros, pero tienen una elevada ductilidad, una alta velocidad de endurecimiento por acritud, y su tenacidad es muy buena; todas estas propiedades hacen que sean fáciles de fabricar. Su resistencia a la corrosión es excelente y se puede aumentar aún más mediante adición de molibdeno [58].

Su excelente soldabilidad se debe a su resistencia a altas temperaturas gracias a su alto contenido en cromo (aproximadamente 26% en peso). Si se somete al acero a largos tiempos de soldadura, se puede producir una corrosión intergranular, producida por la precipitación de carburo de cromo en el borde de grano. Como prevención a esto se utilizan aceros de bajo contenido en carbono, denominados aceros L de un contenido menor al 0,03% en carbono [58,61].

Debido a estas propiedades son los aceros más utilizados y fáciles de fabricar, y se clasifican en:

- **AISI 300** (cromo-níquel): tienen un alto contenido en níquel, y en ocasiones presentan hasta un 2% en peso de manganeso. Se pueden incorporar otros elementos al acero como el molibdeno, silicio, titanio, etc. Para conseguir unas propiedades diferentes como una mejor maquinabilidad para ser fabricadas, etc.
- **AISI 200** (cromo-manganeso-nitrógeno) tienen un contenido alto en manganeso entre 5-20%, y menos contenido en níquel [61].



En la Tabla 1.6 se presenta la composición química máxima en peso de los aceros inoxidables austeníticos más comunes especificados según la norma UNE -EN 10088-2 [62].

Tabla 1.6. Composición en porcentaje en peso de los aceros inoxidables austeníticos más comunes

Grado		C	Cr	Ni	Mo
1.4301	AISI 304	0.07	17.5-19.5	8.0-10.5	-
1.4307	AISI 304L	0.03	17.5-19.5	8.0-10.5	-
1.4401	AISI 316	0.07	16.5-18.5	10.0-13.0	2.0-2.5
1.4404	AISI 316L	0.03	16.5-18.5	10.0-13.0	2.0-2.5

#### 1.4. Cermets

Los cermets son materiales compuestos formados por un metal y un cerámico, cuya matriz es un metal. La matriz del cermet suele estar constituida por cobalto (Co) y/o níquel (Ni), y la fase cerámica por, carburo de titanio (TiC), o bien, carbonitruro de titanio (TiCN). Las propiedades de estos materiales son combinación de estos dos tipos de materiales.

##### 1.4.1. Propiedades

Los cermets que principalmente se utilizan son los de base TiCN y los basados en TiC. Cada vez más, se están sustituyendo los cermets con base TiC por los de base TiCN, debido a que estos últimos presentan mejores características, mayor resistencia a la corrosión, y son materiales con una mayor dureza, por lo que son muy adecuadas para fabricar herramientas de mecanizado.

Las propiedades de estos cermets se muestran en la Tabla 1.7.

Tabla 1.7. Propiedades de los cermets de base TiCN y TiC

Cermet	Microdureza [Kg*mm <sup>2</sup> ] (1000°C)	Resistencia a rotura [MPa] (900°C)	Conductividad térmica [W*m <sup>-1</sup> *K <sup>-1</sup> ] (1000°C)	Ganancia en masa [mg*cm <sup>-2</sup> *h <sup>-1</sup> ] (1000°C)
Base TiCN	600	1360	42.3	1.6
Base TiC	500	1050	1.6	11.8

##### 1.4.2. Aplicaciones industriales

Los cermets debido a sus buenas propiedades tienen multitud de aplicaciones. Las herramientas de corte como las plaquitas se fabrican de cermet en base TiCN, debido a su baja densidad y las propiedades citadas en el punto anterior, el inconveniente es que la producción de este tipo de materiales tiene un elevado coste que disminuye utilizando matrices de acero, mucho más respetuosa con el medio ambiente, en vez de la de níquel que se solía usar hasta el momento [64].



Una de las propiedades más importantes de este tipo de materiales es, su alta capacidad de soportar altas temperaturas, lo que hace que se utilicen en aplicaciones como la fabricación de potenciómetros lineales, en sellos mecánicos para aislar las partes eléctricas de las turbinas.

En el sector de la automoción, se utiliza para la fabricación de los discos de freno y de embrague.

Estos materiales se utilizan en los motores diésel como recubrimiento de diferentes partes refractarias, como es el caso de los anillos del pistón, haciendo que aumente la vida útil del cilindro, y un funcionamiento más seguro y fiable durante un tiempo mayor [65].

Este tipo de materiales se utilizan en aplicaciones mucho más agresivas, como por ejemplo en la minería, en sectores del petróleo y gas (química, y petroquímica), que son campos cuyos herramientas y elementos utilizados están expuestos a grandes desgastes, altas presiones, etc. [63].

Se utilizan también para la fabricación de elementos rodantes (cojinetes) cuya aplicación final no podría desempeñarla con materiales convencionales, debido a que las partes de mayor dureza del rodamiento están expuestas a altas temperaturas, materiales corrosivos, y además son compatibles con las películas hidrodinámicas muy delgadas y lubricantes de baja viscosidad.

#### 1.4.3. Microestructura

La microestructura de los cermets base TiCN es compleja, y se denomina con el nombre de microestructura núcleo/borde. La microestructura del cermet está compuesta o se divide en tres fases: fase dura, fase circundante, y fase ligante metálica [63].

El núcleo de la estructura se forma con TiCN sin disolver, y se trata de una solución sólida formada con los metales utilizados en la matriz, el TiCN. El borde puede estar formado por borde interior y por el borde exterior, y se denomina microestructura de grano regular, pero si por el contrario sólo existiera borde exterior, se denomina microestructura de grano inverso. Estas dos microestructuras se muestran en la Figura 1.20 [63,66].

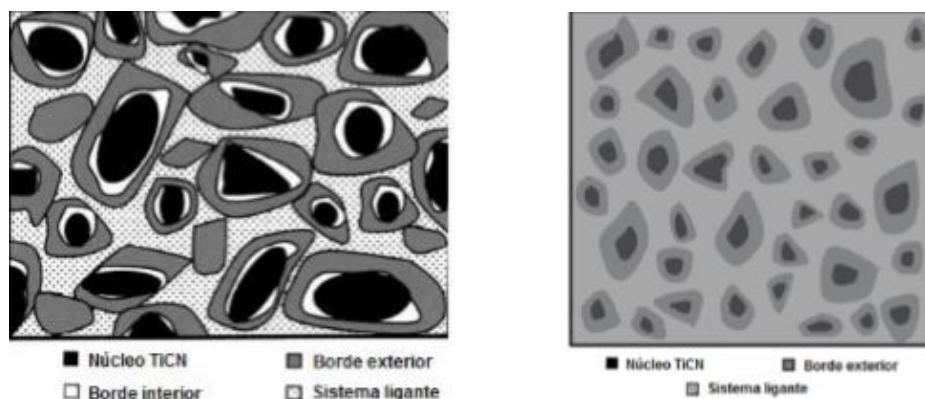


Figura 1.20. Estructura de grano regular (izquierda), y de grano inverso (derecha)

El sistema ligante utilizado se trata de una fase metálica. Además, cabe destacar que con la sinterización en fase líquida se produce una precipitación-disolución, que rodea las partículas de refuerzo, produciendo un aumento de la actividad de nitrógeno, empobreciendo la fase del borde de fuera de los metales pesados, y enriqueciéndola de nitrógeno, por lo que se inhibe el crecimiento de grano [67].

#### **1.4.4. Proceso de fabricación**

Los polvos necesarios para la fabricación del cermet, se obtienen por atomización o pulverización. Una vez obtenido el polvo, es necesario realizar la mezcla en la proporción adecuada, y la adición de lubricante para que actúe entre ellos en el momento de la compactación de los polvos [68].

Los polvos se vierten en el molde, el cual es cerrado lentamente, hasta que las partes en las que se divide el molde quedan cerradas ejerciendo presión sobre el material que se encuentra en su interior, que va rellenando toda la cavidad del molde, ejerciendo máxima presión hasta que se rellena por completo [69,70].

Después de la fase de mezcla y compactación de polvos, se sinteriza el material en un horno de sinterizado, en una atmósfera de vacío hasta una temperatura que no alcance la temperatura de fusión del principal constituyente.

El horno de sinterizado se divide en tres partes: la cámara de eliminación del ligante, la cámara en la que se realiza el sinterizado que se encuentra a alta temperatura, y por último, la cámara de enfriamiento [69,70].

Y por último, con la pieza sinterizada se realizan los procesos de mecanizado y de acabado, para cumplir con las exigencias dimensionales y de forma de la pieza requerida, o bien, tratamientos térmicos para conseguir unas propiedades determinadas.

En este Trabajo Fin de Grado se estudia la posibilidad de obtener cermets por la vía de moldeo por inyección (PIM) técnica que no ha sido utilizada para la obtención de cermets hasta el momento.

El moldeo por inyección de polvos presenta unas ventajas e inconvenientes frente al moldeo por compresión.

- Ventajas:
  1. Bajo coste
  2. No requiere operaciones de acabado
  3. Tolerancias estrechas y permite la obtención de piezas de forma compleja
  4. Material sobrante es reutilizable
- Inconvenientes:
  2. Peso limitado
  3. Espesor limitado
  4. Rentable sólo en fabricación de grandes lotes
  5. Inversión inicial elevada

## 1.5. Referencias bibliográficas

1. R. Izquierdo, "Desarrollo de proceso PIM con sistema ligante ecológico para CERMET," junio 2017.
2. G. P. Rodríguez Donoso, G. Herranz Sánchez-Cosgalla, and A. Romero Gutiérrez, "Moldeo por Inyección de Metales (MIM)," *Universidad de Castilla la Mancha*. Disponible: [http://materiales.etsii.uclm.es/page\\_id=1231](http://materiales.etsii.uclm.es/page_id=1231).
3. R. M. German, *Injection Molding of Metals and Ceramics*, ed. *Metal Powder Industries Federation*, 1997.
4. L. C. Martínez, J. M. Torralba, B. Levenfeld, and E. Rincón, "Moldeo por inyección de metales. Estado actual," 2005.
5. D. F. Heaney, "2- Designing for metal injection molding (MIM)," in *Handbook of Metal Injection Molding*, ed. *Woodhead Publishing*, pp. 29-49, 2012.
6. V. M. Kryachek, "Injection Moulding (Review)," in *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, pp. 336-348, 2004.
7. J. González-gutiérrez, G. B. Stringari, and I. Emri, "Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts," *Intech*, no. *August* 2016, pp. 65-88, 2012.
8. R.M.German, "Statiscal trends and forwads forecasts for the industry," *Powder Inject. Mould. Int.*, vol.7, no. 1, pp. 35-43, 2013.
9. AIMME – Instituto Tecnológico Metalmecánico, "El moldeo por inyección del metal," *Interempresas*, 2010. Disponible: <http://www.interempresas.net/Deformacion-y-chapa/Articulos/39195-El-moldeo-por-inyeccion-de-metal.html>.
10. P. I. M. International, "Applications for Metal Injections Molding: Medical and Orthodontic," *Powder Injection Moulding International*. Disponible: <http://www.pim-international.com/metal-injection-molding/applications-for-mim-i-medical-and-orthodontic/>.
11. G. Tecnología and M. Procesos, "Materiales para herramientas de corte," pp. 1-10.
12. R. M. German, *Metal Injection Molding: A Comprehensive MIM Design Guide*. 2011.
13. Dynacast, "The MIM process." Disponible: <https://www.dynacast.com/the-mim-process>.
14. A. Islam, N. Giannekas, D. M. Marh??fer, G. Tosello, and H. N. Hansen, "The shrinkage behavior and Surface topographical investigation for micro metal injection molding," *AIP. Conf. Proc.*, vol. 1664, 2015.
15. Parmaco, "MIM process description," *Parmaco Metal Injection Molding AG*. Disponible: [http://www.parmaco.com/mim\\_verfahren\\_e.html](http://www.parmaco.com/mim_verfahren_e.html).
16. A. M. Tech, "Tecnología MIM". Disponible: <http://mimtech-alfa.com/secciones/tecnologia-mim/index.php>.
17. J. Ogando, "No big part metal molding takes off and pays off: with a jet engine flowbody from Honeywell, metal injection molding moves beyond its small-part roots," *Design news*, 2002.
18. G. Dowson, *Powder metallurgy: the process and its products*. A. Hilger, 1990.

19. J. Bricout, J.-C. Gelin, C. Ablitzer, P. Matheron, and M. Brothier, "Influence of poder characteristics on the behaviour of PIM feedstock," *Chem. Eng. Res. Des.* vol.91, no. 12, pp. 2484-2490, 2013.
20. B. Levenfeld, A. Gruzza, A. Várez, and J. M. Torralba, "Modified metal injection moulding process of 316L stainless Steel powders using thermosetting binder," *Powder Metall.*, vol. 43, no. 3, pp. 233-237, 2000.
21. J. Meré, "Estudio Del Procesado De Un Polímetro Termoplástico Basado En Almidón De Patata Amigable Con El Medio Ambiente," pp. 19-26, 2009.
22. U. P. de Valencia, "Unidad 15: Materiales poliméricos y compuestos. 6 Polimeros termoestables," *Curso de fundamentos de ciencia de materiales*. Disponible: [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15\\_6.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm15/fcm15_6.html).
23. B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, and J. M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 119, no. 1-3, pp. 1-6, 2001.
24. L. Yimin, H. Baiyun, and Q. Xuanhui, "Improvement of reological and shape retention properties of wax-based MIM binder by multi-polymer components," *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, vol. 9 (1), pp. 22-29, 1999.
25. R. M. German, *Powder Injecton Molding*. Metal Powder Industries Federation (1990), 1990.
26. EPMA," A Manufacturing Process for Precision Engineering Components Process Properties & Testing Technical Guidelines MIM Design Case Studies MIM-Metal Injecton Moulding CONTENTS Metal Injection Moulding (MIM)," p. 28.
27. F. Blanco, "Tema 11: Moldeo por inyección," *Univ. Oviedo*, 2016.
28. Quiminet, "las partes de una máquina inyectora," 2007. Disponible: <https://www.quiminet.com/articulos/las-partes-de-una-maquina-inyectora-18874.htm%0A%0A>.
29. B. C. Mutsuddy and R. G. Ford, *Ceramic Injection Molding*. 1995.
30. K. Lin and S. Hwang, "in Situ Dimensional Changes of Powder Injection-Molded Compacts During Solvent Debinding," vol. 46, no. 12, pp. 4303-4309, 1998.
31. E. J. Westcot, C. Binet Andrandall, and M. German, "In situ dimensional change, mass loss and mechanisms for solvent debinding of poder injection moulded components," *Powder Metall.*, vol. 46, no. 1, pp. 61-67, 2003.
32. T. L. and Y. A. S. Zhou, Y. Cai, "Research on preparation and properties of catalytic debinding feedstock for Titanium metal injection molding," *Fenmo Yejin Jishu/Powder Metall. Technol.*, vol. 33(2), pp. 95-100, 2015.
33. R. M. German, "Theory of Thermal Debinding," *Int. J. powder Metall.*, vol. 23(4), pp. 237-245, 1987.
34. L. Gorjan, "Wick Debinding – Effective Way of Solving Problems in the Debinding Process of Powder Injection Molding," *Some Crit. Issues Inject. Molding*, pp. 89-104, 2012.
35. J. Manuel, C. Andújar, D. Antonia, J. Morales, and T. Castelló, "ALEACIONES BASE Cu Y BASE Ni MEDIANTE LA TECNOLOGÍA MIM," 2008.

36. L. Gorjan, A. Dakskobler, and T. Kosmac, "Strength Evolution of Injection-Molded Ceramic Parts During Wick-Debinding," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp.188-193, 2012.
37. U. M. Attia, M. Hauata, I. Walton, D. Annichiarico, and J. R. Alcock, "Creating movable interfaces by micro-powder injection moulding," *J. Mater. Process. Technol.*, vol.214, no. 2, pp. 295-303, Feb. 2014.
38. S.-J.L.Kang, "1-SINTERING PROCESSES," in *Sintering*, Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 3-8, 2005.
39. Dto. De Ciencia e Ingeniería de Materiales UC3M, "Apuntes de la asignatura 'Tecnología de Materiales', Tema 5: Tecnología de Polvos, fabricación, y procesamiento de los polvos."
40. U. de Oviedo, "Sinterización en estado sólido (SSS)."pp. 7-12.
41. R. M. German, "Manipulation of strength during sintering as a basis for obtaining rapid densification without distorsion," *Mater. Trans.*, vol. 42, 7, pp. 1400-1410, 2001.
42. A. Savitskii, "Liquide-Phase Sintering of the Systems With Interacting Components," in *Advanced Science and Technology of Sintering*, B. D. Stojanovik, V. V. Skorokhod, and M. V. Nikolic, Eds. Boston, MA: Springer US, 1999, pp. 19-28.
43. D. William and J. Callister, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales," *Reverté*, pp. 804,1995.
44. G. Gutierrez, "Aplicaciones de materiales cerámicos en la industria automotriz." 2013.
45. M. A. Materials, "Soluciones Avanzadas para la Industria Aeroespacial."
46. U. P. de Valencia, "Materiales cerámicos para ingeniería". Disponible: [https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14\\_5.html](https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm14/fcm14_5.html).
47. J. A. Delgado, L. Morejón, S. Martínez, and F. J. Gil, "Cerámicas de circona para aplicaciones biomédicas," *Biomecánica*, pp. 46-52, 2003.
48. J. C. Cedrón, V. Landa, and J. Robles," Materiales modernos, cerámicos," *Química General, Unicersidad Católica del Perú*. Disponible: <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/quienes-somos.html>.
49. J. L. G. Jacomino, "Una introducción en los materiales cerámicos."
50. J. Smith, William & Hashemi, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. 2006.
51. Dto. De ciencia e Ingeniería de Materiales, "Materiales cerámicos. Tema 14: Definición, Clasificación, y Conformado," Callister, William D. Shackerford, James F.
52. R. Rivas Diez, "Materiales Cerámicos avanzados," *Ciencia e Ingeniería en los Materiales.*, pp. 400-440, 2012.
53. Dto. De Ciencia e Ingeniería de Materiales, "TEMA 6. Procesado de Materiales Cerámicos y Vidrios Materia Prima: POLVO," 2009.
54. G. Di Caprio, "Los aceros inoxidables," *Grupinox*, vol. 2º ed, 1999.
55. Outokumpu, "Handbook of Stainless Steel," *Sandvikens Tryckeri*.pp. 1-89, 2013.
56. I. S. S. Forum, "Meltshop production statistics 2016,"2016. Disponible: [http://www.worldstainless.org/crude\\_steel\\_production/crude\\_2016](http://www.worldstainless.org/crude_steel_production/crude_2016).

57. UGINOX, "Características generales del acero inoxidable". Disponible: <http://www.uginox.com/es/node/931>.
58. Á. L. Martín, "Propiedades y Soldabilidad de Aceros Inoxidables," pp.1-36, 2012.
59. M. Eugenia Sotomayor Lozano, "Desarrollo de los procesos de moldeo por inyección y extrusión de polvos para la obtención de piezas de aceros inoxidables dúplex y ferríticos," Tesis Doctoral UC3M 2010.
60. AENOR, *UNE-EN 10088-1 (2006) Aceros Inoxidables. Parte I: Relación de Aceros Inoxidables*.
61. Bonnet, "Clasificación De Los Aceros Inoxidables," *Suminist, y Máquinas*, 1967.
62. AENOR, *UNE-EN 10088-2 (2006): Aceros Inoxidables. Parte II: Condiciones técnicas de suministro para chapas y bandas de acero resistentes a la corrosión para usos generales*.
63. Y. Peng, H. Miao, and Z. Peng, "Development of TiCN-based cermets: Mechanical properties and wear mechanism," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 39, pp. 78-89, 2013.
64. Elena Gordo Odériz, "Nuevos materiales tipo CERMET tratables térmicamente para aplicaciones de corte y conformado," 2008.
65. MAN, "Spare Parts-MAN Diesel & Turbo."pp. 1-22, 2009.
66. P. Alvaredo Olmos, "Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructura y propiedades," Tesis Doctoral UC3M 2012.
67. H.-O. Andrén, "Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets," *Mater, Chem. Phys.*, vol. 67, no. 1, pp. 209-213, 2001.
68. M. B. y A. Marcilla, "Tema 6. Moldeo por compresión," *Tecnol. Polim.*, pp. 234-250, 2004.
69. Powder Metallurgy Review, "Powder Metallurgy: The process and its applications."
70. R. Angelo, PC and Subramanian, *Powder metallurgy: science, technology and applications*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2008.

## Capítulo 2. Motivación y objetivos

2.1.	Motivación	39
2.2.	Objetivos	40



## 2.1. Motivación

La técnica del moldeo por inyección de polvos (PIM) permite la obtención de piezas de pequeño tamaño y de geometría compleja, de forma más económica que utilizando otros métodos.

Los cermets son de gran interés en muchos campos de la industria como la automovilística, la aeroespacial o la electrónica, debido a propiedades como su estabilidad térmica y química, su elevada dureza y su excelente resistencia tanto a la corrosión y al desgaste. Generalmente, para la fabricación de piezas de cermets se utiliza el método del moldeo por compresión de polvos. Tras este método, la pieza se somete a operaciones de mecanizado para cumplir con las exigencias dimensionales y de acabado requeridas. Pero esta técnica tiene el inconveniente del elevado coste de obtención de las piezas, además presenta una limitación en cuanto a la forma y dimensiones de las piezas que se desean producir.

Por esto, en el presente Trabajo Fin de Grado se presenta una **nueva ruta de obtención de piezas de cermets**, mediante el **moldeo por inyección de polvos**, que permite la obtención de piezas con una forma más cercana a la deseada, lo que disminuye los costes de producción de las piezas, ya que requieren menos operaciones de acabado para cumplir con las exigencias dimensionales. Además, si se producen grandes lotes, es un método bastante económico.

Para que la inyección de los polvos sea posible se requiere del uso de un buen sistema ligante que aglutine las partículas de polvo, manteniendo así la forma de las piezas hasta las etapas finales. Además, una de las demandas actuales de la industria es la utilización de materiales amigables con el medio ambiente.

En el presente Trabajo Fin de Grado se opta por el uso de un **sistema ligante más respetuoso con el medio ambiente** y menos perjudicial para la salud que los sistemas ligantes utilizados hasta el momento en la industria. Los tradicionales están formados por al menos dos componentes derivados del petróleo, que para ser eliminados requieren del uso de disolventes orgánicos de reconocida toxicidad (heptano o el hexano). Concretamente se ha utilizado un sistema ligante que sustituye un componente de esta naturaleza por polietilenglicol (PEG), de naturaleza vegetal.

Por todo ello, la motivación del presente Trabajo Fin de Grado es realizar el estudio sobre la **viabilidad y la optimización de un sistema ligante/polvo metal-cerámico** (feedstock) respetuoso con el medio ambiente que, de manera novedosa, permite el procesado de piezas de material compuesto (cermet) por la técnica del **moldeo por inyección de polvos**, para su utilización en distintos sectores industriales demandantes de dichas piezas con precios y prestaciones competitivos.



## 2.2. Objetivos

El objetivo principal de este Trabajo Fin de Grado es el **estudio de la viabilidad y la optimización del feedstock**, compuesto por un sistema de polvo metal-cerámico, y un sistema ligante más respetuoso con el medio ambiente, que permita el procesado de piezas de cermet por moldeo por inyección de polvos.

Para conseguir el objetivo principal se deben establecer una serie de objetivos previos que se citan a continuación:

- **Optimización de la carga de polvo del feedstock.** Consiste en establecer las cargas críticas de polvo que son candidatas a ser carga óptima, que es la carga que permitirá que el ligante admita la mayor cantidad de polvo. La determinación de esta carga óptima es muy importante ya que permitirá que el ligante se mezcle con todas las partículas de polvo impidiendo así, que se produzcan defectos en las muestras en las etapas posteriores.
- **Optimización de los parámetros de procesamiento.** Consiste en obtener los parámetros adecuados para el procesado del cermet y permitir conseguir por moldeo piezas *en verde* sin defectos.
- **Optimización de la etapa de eliminación del ligante (*debinding*).** Consiste en el establecimiento de los parámetros adecuados aplicables a las diferentes vías de eliminación por las que va a ser sometida la pieza *en verde* y que permitirá la obtención de la pieza *en marrón* sin defectos que puedan dar lugar al desmoronamiento de esta.

## Capítulo 3. Materiales y procedimiento experimental

<b>3.1. Materiales</b>	<b>42</b>
3.1.1. Acero Inoxidable AISI 316L	42
3.1.2. Carbonitruro de titanio	43
3.1.3. Material cermet	45
3.1.4. Sistema ligante	46
<b>3.2. Procedimiento experimental</b>	<b>48</b>
3.2.1. Esquema general del procedimiento experimental	48
3.2.2. Preparación del feedstock	49
3.2.3. Optimización de la carga de polvo	51
3.2.3.1. Método de absorción del aceite	52
3.2.3.2. Medida del par de torsión	53
3.2.3.3. Medida de la densidad	54
3.2.3.4. Caracterización mediante MEB	55
3.2.4. Moldeo por compresión	56
3.2.5. Eliminación del sistema ligante	57
3.2.5.1. Eliminación mediante disolvente	57
3.2.5.2. Eliminación térmica	59
<b>3.3. Referencias bibliográficas</b>	<b>60</b>

### 3.1. Materiales

El cermet en estudio se trata de una mezcla de polvos de acero inoxidable AISI 316L (suministrado por la empresa Sandvik Osprey Powders), y de carbonitruro de titanio (suministrado por abcr GmbH).

#### 3.1.1. Acero Inoxidable

El acero AISI 316L es un acero inoxidable austenítico, que cumple con los requerimientos de las normas EN, ASTM, ASME, AMS, QQS, y MILS. Además, cumple los requisitos de las directivas europeas 1935/2004/CE, y 2002/95/CE [1,2].

La composición del acero es recogida en la Tabla 3.1 [3], a partir de la información proporcionada por la empresa suministradora.

Tabla 3.1. Composición del acero inoxidable.

Composición	P	S	Mn	Si	Mo	Ni	C	Cr
% peso	0.04	0.03	2	1	2	10-14	0.03	16-18

Para caracterizar el polvo del material de partida, se realiza un estudio de la morfología y distribución del tamaño de la partícula.

Para analizar la morfología del polvo se utiliza un microscopio electrónico de barrido (MEB) de la marca Philips XL-30 con filamento de wolframio. Para la distribución del tamaño de la partícula se utiliza el equipo Mastersizer 2000 (Malvern Instrument Ltd.) que mediante difracción láser, y cumpliendo con la normativa ISO 13320:2009 [4], determina la distribución del tamaño de partícula en volumen utilizando pequeñas cantidades de polvo (Figura 3.1)

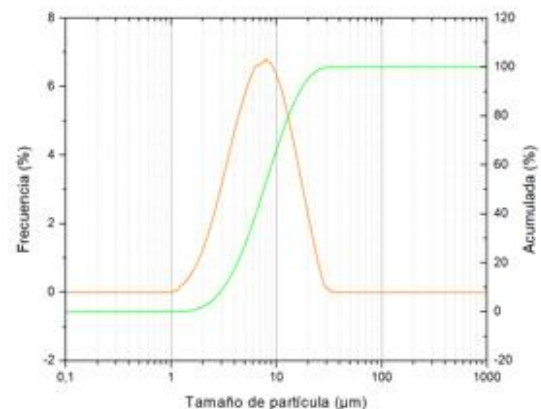
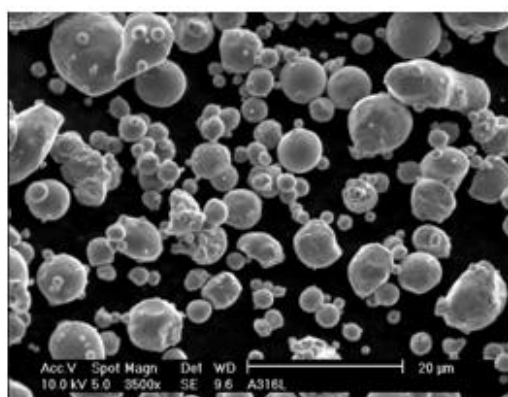


Figura 3.1. Distribución de tamaño de la partícula, y morfología del acero inoxidable AISI 316L

Analizando la gráfica del tamaño de la partícula, se puede observar que las partículas de polvo del acero inoxidable presentan un tamaño comprendido entre 1.00 y 32.00  $\mu\text{m}$ . El valor medio del tamaño de la partícula, denominado  $dv_{50}$ , es de 7.67  $\mu\text{m}$ .

Con el análisis de la morfología de los polvos a partir de la Imagen MEB, se puede concluir que las partículas de polvo de acero son esféricas.

Para completar la caracterización de los polvos, se requiere determinar su densidad real y aparente. Estas densidades indican la capacidad de empaquetamiento de los polvos, teniendo en cuenta que a mayor densidad mayor empaquetamiento.

Mediante el picnómetro de Helio Accupyc 1330, se obtiene la densidad real del polvo. Y la densidad aparente se obtiene utilizando un flujómetro Hall, que consta de un recipiente cilíndrico con un volumen calibrado, y un embudo Carney regulado por la normativa ASTM B964 [5].

Para obtener la densidad aparente, el procedimiento a seguir es el siguiente: hacer pasar los polvos por el embudo hasta llenar el recipiente cilíndrico, y conociendo la masa del polvo y el volumen del recipiente conseguimos la densidad aparente que permite obtener la relación del volumen y del peso seco, en los que se incluyen los poros y los huecos, y cuyo resultado indica el grado de compactación de los polvos.

En la Tabla 3.2 se recoge la información necesaria que permite la caracterización de las partículas de polvo del acero inoxidable.

Tabla 3.2. Características del acero inoxidable AISI 316L

Morfología	Densidad real [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente [% $\rho_{real}$ ]	Distribución del tamaño de partícula
Esférica	8.27	3.173	38.4	$dv_{50}=7.67\ \mu m$ $dv_{90}=16.80\ \mu m$

### 3.1.2. Carbonitruro de Titanio

El carbonitruro de titanio seleccionado tiene la siguiente fórmula química:  $TiC_{0,5}N_{0,5}$ , y su estructura cúbica es centrada en las caras (FCC) [6], tal y como se muestra en la Figura 3.2.

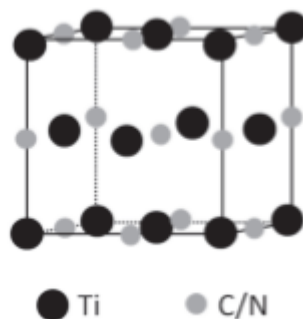


Figura 3.2. Estructura cristalina de TiCN

El carbonitruro de titanio (TiCN) presenta las siguientes propiedades: alta dureza, alto punto de fusión, elevada conductividad eléctrica y térmica, y resistencia a la corrosión [6]. Estas propiedades son resultado de una mezcla de las propiedades de TiC y TiN.

La composición del carbonitruro de titanio se muestra en la Tabla 3.3, esta información es proporcionada por la empresa suministradora.

Tabla 3.3. Composición de carbonitruro de titanio

Composición	C	N
% peso	9.5-10.5	10.5-11.5

Para caracterizar los polvos de TiCN se han evaluado los mismos parámetros, y utilizado las mismas técnicas que para el caso de AISI 316L. Por lo que en la Figura 3.4 se muestra la morfología y distribución de tamaño.

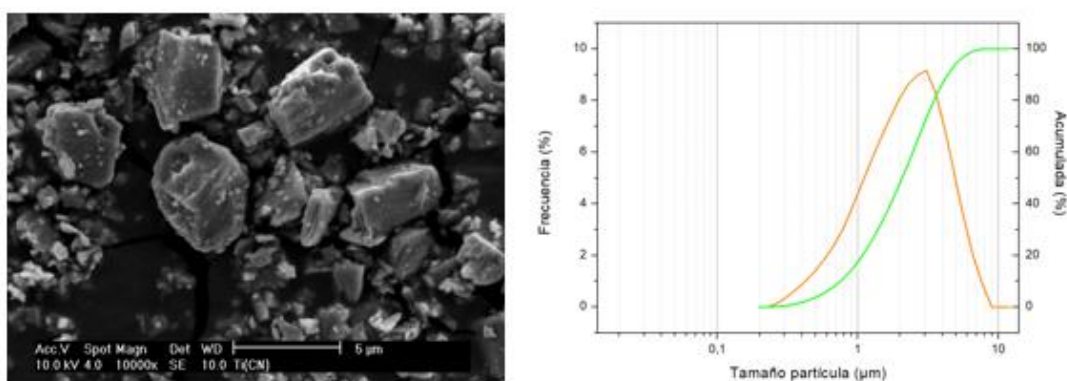


Figura 3.4. Distribución de tamaño de la partícula, y morfología del carbonitruro de titanio

Analizando la figura se observa que el tamaño de las partículas de polvo se encuentra entre 0.23 y 7.8  $\mu\text{m}$ . El valor  $dv_{50}$  es de 2.07  $\mu\text{m}$ . La imagen MEB muestra que las partículas de polvo presentan una forma irregular y con caras angulosas.

En la Tabla 3.4 se recogen las propiedades de carbonitruro de titanio.

Tabla 3.4. Características del carbonitruro de titanio

Morfología	Densidad real [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad polvo aparente [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente [% $\rho_{\text{real}}$ ]	Distribución del tamaño de partícula
Irregular, y angulosa	5.10	0.907	17.8	$dv_{50}=2.07 \mu\text{m}$ $dv_{90}=4.55 \mu\text{m}$

### 3.1.3. Material cermet

El polvo de partida para fabricar el cermet está compuesto por un 70% en volumen de material cerámico (TiCN), y un 30% en volumen de material metálico (Acero Inoxidable AISI 316L).

Esta mezcla de polvo metal-cerámico que conforma el material de partida se mezcla en una túrbula modelo System Schatz T2F (Figura 3.5). En dicha túrbula se ha introducido un bote con la mezcla en la proporción metal-cerámico (70%-30% vol.) y se ha mantenido con agitación durante 4 horas, con el fin de conseguir una mezcla lo más homogénea posible.



Figura 3.5. Túrbula T2F

En la Figura 3.6 se muestra la morfología de la mezcla de polvo metal-cerámico obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB).

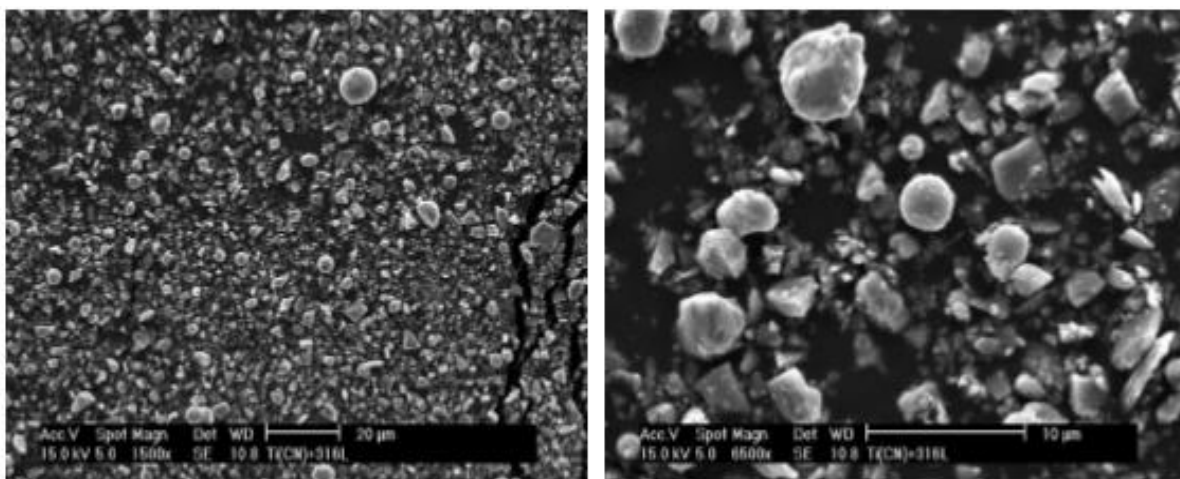


Figura 3.6. Morfología de AISI 316L junto con TiCN analizado mediante MEB.

Analizando las fotografías se observa que las partículas de acero inoxidable AISI 316L están cubiertas por partículas de carbonitruro de titanio, y el acero se encuentra distribuido homogéneamente.

En la Tabla 3.5 se recogen los parámetros que caracterizan la mezcla y que han sido obtenidos por los mismos procedimientos que para el TiCN y el acero AISI 316L.

Tabla 3.5. Propiedades de AISI 316L + TiCN

Morfología	Densidad real [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad polvo vibrado [g*cm <sup>3</sup> ]	Densidad aparente [% $\rho_{real}$ ]
Irregular, angulosa, y esférica	6.01	1.253	20.7

### 3.1.4. Sistema ligante

En el moldeo por inyección de polvos (PIM) el sistema ligante ejerce un papel muy importante ya que actúa como medio para la etapa de moldeo, y se encarga de mantener la forma de la pieza [7].

Los sistemas ligantes son multicomponentes, porque están formados por más de un polímero. Se suelen combinar polímero de bajo peso molecular y de alto peso molecular. El componente de bajo peso molecular proporciona una buena fluidez, y puede ser extraído con disolventes con facilidad [8]. El de mayor peso molecular o *backbone polymer*, proporciona la resistencia necesaria para mantener la forma de la pieza en la etapa de sinterización [9].

Los polímeros más utilizados son los termoplásticos debido a que pueden reutilizarse, tanto las piezas en verde que resultan defectuosas, como el material sobrante. Esto permite ahorrar material y minimizar las pérdidas.

Se suelen utilizar una serie de aditivos surfactantes para conseguir una mejor interacción entre el sistema ligante y el polvo. Al utilizarse sistemas ligantes de bajo peso molecular, se requiere también de la adición de antioxidantes, para retrasar el inicio de la temperatura de degradación [10].

Para favorecer la eliminación progresiva de sistema ligante, y evitar la aparición de distorsiones, en el presente Trabajo Fin de Grado, se opta por el uso de un sistema ligante multicomponente, basado en dos polímeros termoplásticos, y un aditivo con propiedades surfactantes.

A continuación se nombran los componentes del sistema ligante utilizado además de sus particularidades como parte del feedstock:

- **Polipropileno (PP):** se trata de un componente cuya finalidad en el feedstock es la retención de forma tras la etapa de inyección, y la de proporcionar la resistencia suficiente en la pieza en verde, todo ello gracias a su carácter termoplástico [11]. Este componente es el último que se elimina en la etapa de debinding.
- **Polietilenglicol (PEG):** se trata de un polímero termoplástico cuya fórmula química es  $(C_2H_4O)_n \cdot H_2O$ , (Figura 3.7).



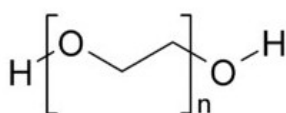


Figura 3.7. Fórmula química general del PEG

Este material es soluble en agua y tiene punto de fusión bajo. Se utilizan mayoritariamente en la industria médica y química, y además, en función del peso molecular que tenga presentará unas propiedades u otras [12].

En el estudio se ha utilizado el PEG 20K, suministrado por la empresa Sigma Aldrich Chemistry, y cuyas propiedades se muestran en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6. Propiedades de PEG 20K

Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	1.22
Solubilidad [mg/ml]	50
Peso molecular [g/mol]	20000
Temperatura de fusión [°C]	63-66
Color	Blanco

- **Ácido esteárico:** o también conocido bajo el nombre de ácido octadecanóico, de fórmula química  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , (Figura 3.8).

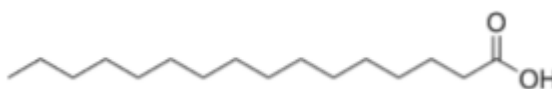


Figura 3.8. Fórmula química del ácido esteárico

Se utiliza como aditivo surfactante para mejorar la interacción entre el polvo y el sistema ligante, y es suministrado por la empresa Acros Organics.

En la Tabla 3.8 se recogen, a modo de resumen, las características de los componentes del sistema ligante, su temperatura de fusión, la densidad, y el suministrador.

Tabla 3.8. Características de los sistemas ligantes y sus respectivos suministradores

Componente	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Temperatura de fusión [°C]	Suministrador
PP	0.92	173	Snecma Groupe SAFRAN
PEG 20K	1.22	63-66	Sigma Aldrich Chemistry
AE	0.94	69	Acros Organics



## **3.2. Procedimiento experimental**

### **3.2.1. Esquema general del procedimiento experimental**

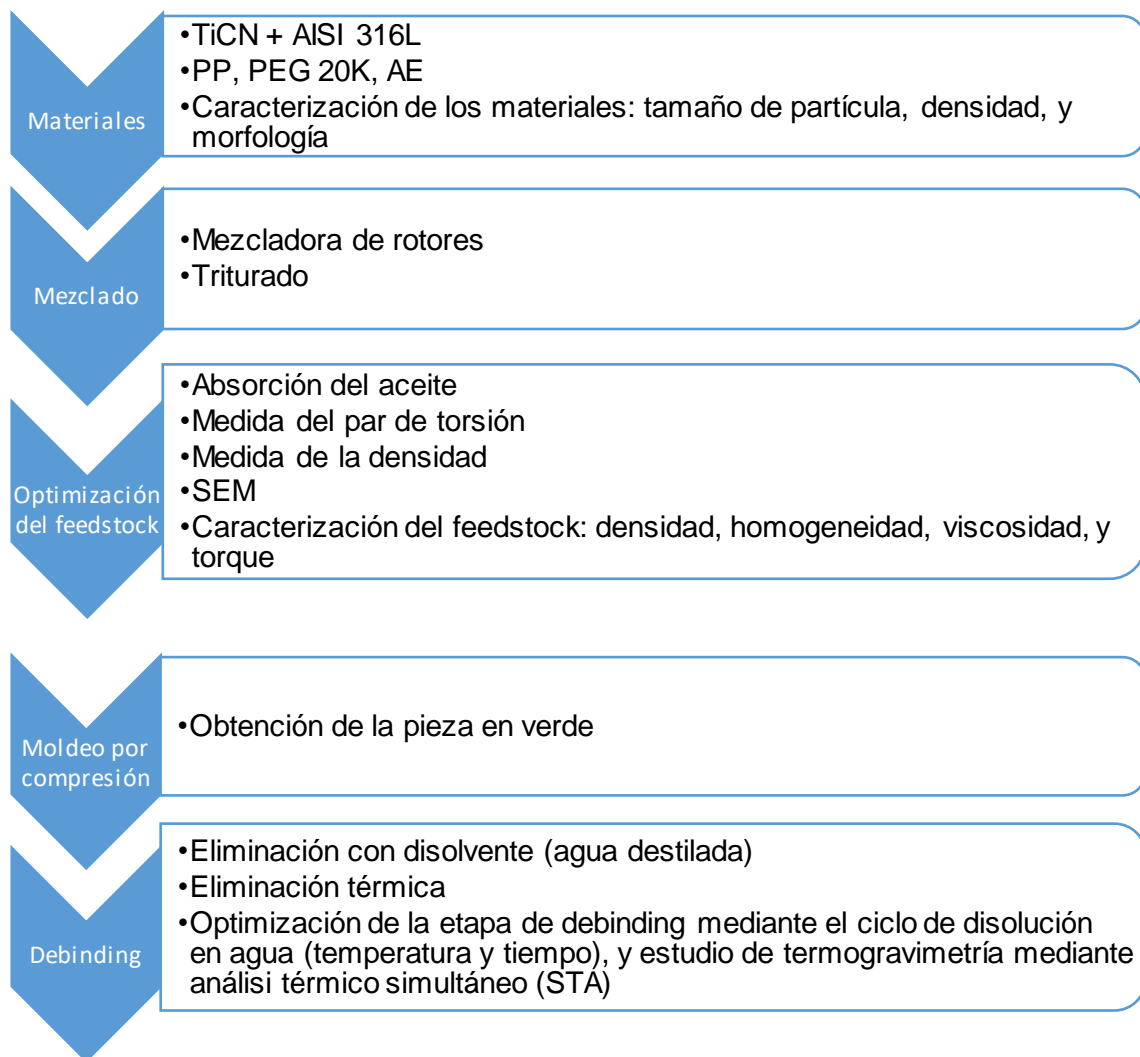
En este Trabajo Fin de Grado se ha desarrollado la optimización del feedstock del moldeo por inyección de polvos, utilizando una mezcla de material cerámico y metálico, y un sistema ligante. Como es el primer estudio realizado con estos polvos mediante tecnología PIM, no se puede comparar su comportamiento con respecto al de un material comercial.

La composición de cermet empleada, 70% en volumen de cerámico (TiCN), y 30% en volumen de metálico (Acero inoxidable, AISI 316L) se ha tomado teniendo en cuenta resultados de otros trabajos de investigación y de tesis doctorales desarrollados por el Grupo de Tecnología de Polvos (GTP) del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid, que trataban del procesado de cermet por vía pulvimetalúrgica [13]. El sistema ligante empleado, ha sido desarrollado por el GTP de la Universidad Carlos III de Madrid, y ha resultado ser un éxito para el moldeo por inyección de otros cermets [14,15].

Para fabricar el feedstock se ha empleado una mezcladora de doble husillo, y para la optimización de la composición del feedstock se emplean diferentes métodos que se explicarán en el presente capítulo.

Es muy importante determinar la carga óptima de polvo para poder inyectar las piezas, y evitar la aparición de defectos en la etapa de debinding y de sinterización. El resultado final de la pieza que se obtenga depende en gran medida de la etapa de optimización del feedstock.

A continuación, en la Figura 3.9 se muestra un esquema en el que se explica de manera genérica los pasos a seguir en el desarrollo del procedimiento experimental.



### 3.2.2. Preparación del feedstock

Para la preparación del feedstock se utilizó el reómetro de torque modelo Haake PolyLab QC. Este reómetro consta de dos rotores que realizan un movimiento de rotación, uno en sentido horario y el otro en sentido antihorario. Estos rotores se encuentran en el interior de una cámara de 69 cm<sup>3</sup>, y en cuyo interior se puede alcanzar una temperatura de hasta 450°C. Mediante el uso de un software se puede controlar la temperatura del interior de la cámara, la velocidad de rotación de los rotores (comprendida entre 10-100 r.p.m) y el torque en el momento en el que iniciamos el proceso de mezcla se puede visualizar, y la temperatura de trabajo.

En la Figura 3.9 se observa el reómetro de torque utilizado,



Figura 3.9. Mezcladora de rotores Haake PolyLab QC

Debido a que durante la preparación de la mezcla de polvos metal-cerámicos se produce desgaste, es importante que todos los elementos del reómetro que están en contacto con dicha mezcla tengan un recubrimiento cerámico de nitruro de titanio, que se caracteriza por ser extremadamente duro.

Se recogen datos del torque debido a que es un parámetro que permite realizar comparaciones con otros materiales, ya que es proporcional a la viscosidad, y por ello, las medidas que se toman deben ser sometidas bajo las mismas condiciones, y siguiendo el mismo proceso. A efectos técnicos, el par o torque es la resistencia que debe vencer el equipo para la elaboración del feedstock en el interior de la cámara, y se mide en Nm.

Por motivos de seguridad, y por asegurar el funcionamiento correcto del equipo, la cámara se llena con polvo hasta el 70% de su capacidad, es decir, se ocupa un volumen de 48 cm<sup>3</sup>

Para la elaboración del feedstock se ha realizado lo siguiente:

Primero se introduce en el interior de la cámara del reómetro el sistema ligante a través de una tolva, una vez en el interior se calienta durante unos minutos hasta que se funde. Posteriormente, se añade la mezcla de polvo metálico y cerámico con el ácido esteárico, que evita la degradación de la mezcla. Una vez depositados el sistema ligante y la mezcla de polvo metal-cerámico con el ácido esteárico en el interior de la cámara, se baja el pistón del equipo, y se visualiza el torque a través del software. Cuando éste muestra valores estables y constantes con respecto al tiempo, se considera que la mezcla es homogénea. Cada ensayo tiene una duración aproximada de 60-70 minutos.

Como se indicó anteriormente para el desarrollo de este proceso hay que introducir en el equipo los parámetros de trabajo, que en este estudio son:

1. Velocidad de rotación de los rotores de 50 r.p.m.
2. Temperatura de trabajo superior a la temperatura de fusión de los elementos que conforman el sistema ligante, pero que en ningún caso esta temperatura supere a la de degradación, por lo que en este estudio se trabaja a 160°C [14].

Concluido el tiempo del ensayo, y habiendo analizado que los resultados de par obtenidos garantizan una mezcla homogénea, el feedstock obtenido se muele o granula por medio de un molino de corte Retsch (Biometa).

Una vez obtenido el feedstock ya molido, se procede a la medición de las densidades de todas las muestras realizadas. Estas densidades se miden a través de un picnómetro de Helio de modelo Accupyc 1330. El objetivo de la medición de estas densidades experimentales es la comparación con respecto a las teóricas.

Por último, para poder observar la morfología y homogeneidad de las muestras con el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), las mismas se recubren con oro para garantizar la conductividad de toda la superficie del nuevo material [16].

### 3.2.3. Optimización de la carga de polvo

La fase de optimización de la carga de polvo es de vital importancia, ya que permitirá conseguir la carga de polvo, que proporcionará las propiedades reológicas necesarias para una correcta inyección, esta carga se denomina carga óptima, y es menor que la carga crítica, en torno a un 2-5%.

La carga crítica es la carga de polvo que permite que el empaquetamiento de sus partículas sea máximo, y que el espacio que queda entre ellas sea ocupado por el sistema ligante.

La determinación de la carga óptima es fundamental, ya que si la carga de polvo en el feedstock es excesiva, se producen problemas en la inyección debido a que el feedstock presentará problemas de fluidez, ya que el ligante no rellenará todos los huecos entre partículas, quedando entre ellas unas burbujas de aire. Por el contrario, si la carga de polvo es insuficiente, se favorecerá la separación entre el polvo y el ligante, que dará lugar a heterogeneidades en la pieza [17,18].

Esto se observa en el esquema de la Figura 3.10.

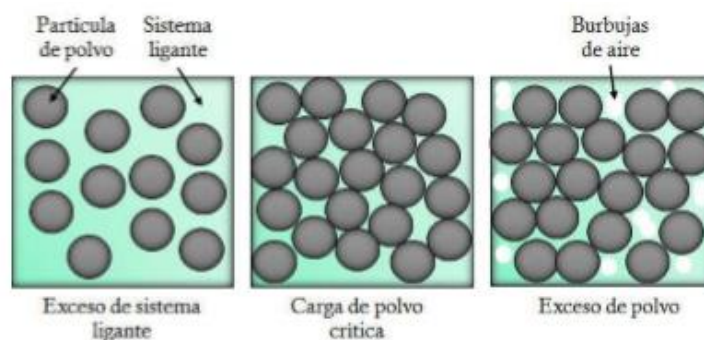


Figura 3.10. Estados del *feedstock* con respecto a la carga de polvo

A continuación, se explican los diferentes métodos empleados para la determinación de la carga óptima de polvo en el feedstock que son: método de absorción del aceite, medida del par de torsión, medida de la densidad, y por último, la caracterización mediante MEB.

### 3.2.3.1. Método de absorción del aceite

El método de absorción del aceite permite obtener la cantidad mínima de sistema ligante capaz de cubrir y rellenar todos los huecos entre las partículas de polvo. Para ello, primero se debe conocer la cantidad mínima de líquido capaz de mojar por completo a los polvos para proporcionar una fluidez suficiente en la mezcla [19]. Se calcula la carga crítica de polvo en volumen en el sistema ligante, utilizando como ligante aceite, y calculando la carga por reometría del torque.

A continuación se explica el proceso de absorción del aceite con más detalle:

- Paso 1: introducir un volumen de polvo en el interior de la cámara a temperatura ambiente y velocidad de giro de los husillos constante.
- Paso 2: añadir volúmenes de aceite vegetal de forma controlada al volumen de polvo a intervalos de tiempo iguales. Cuando se añade aceite se observa que el torque durante el mezclado aumenta, debido a que al adicionar el aceite, éste genera aglomerados al entrar en contacto con el polvo. Estos aglomerados hacen que los rotores ejerzan más fuerza para romperlos, y según se van rompiendo dichas aglomeraciones, se rellenan los huecos entre las partículas, homogenizándose así la mezcla, y haciendo que el torque disminuya y se estabilice [19].
- Paso 3: observar la gráfica del torque para saber la cantidad máxima de aceite a echar en la mezcla de polvos. En el momento en que se produce el máximo torque significa que la cantidad máxima permisible de aceite ha llegado a su límite. Esto significa que si añadimos más aceite a la mezcla, el valor del torque sufre una caída brusca, y con ello se concluye que se ha excedido con la cantidad de líquido (que en nuestro caso es aceite) admisible en la mezcla [19].
- Paso 4: Una vez concluido con la determinación de la cantidad de líquido que es capaz de mojar a todas las partículas, se calcula la cantidad de carga crítica de polvo mediante la ecuación (3.1):

$$CCVP = \frac{V_P}{V_P + V_A} \quad (3.1)$$

Donde,  $V_P$  es el volumen de polvo añadido inicialmente, y  $V_A$  es el volumen de aceite en el momento en el que el torque ha alcanzado su máximo valor.

Los parámetros utilizados en el método de absorción han sido de un volumen de polvo de 16,67 cm<sup>3</sup>, a 40 r.p.m., y añadiendo 0,5 ml de aceite cada 5 minutos. [14].

En la Figura 3.11 se observa un ejemplo de reograma el cual representa la variación del torque, en el método de absorción del aceite, además se indica la carga crítica de aceite en volumen de polvo, que se denomina bajo las siglas: CCVC point.

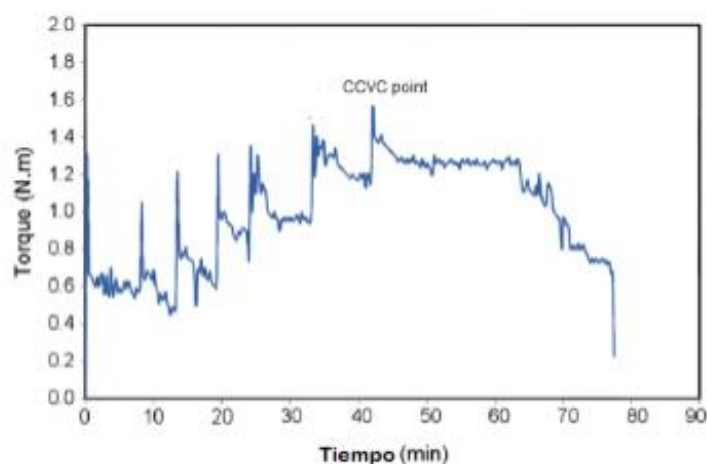


Figura 3.11. Reograma obtenido por el método de absorción del aceite

### 3.2.3.2. Medida del par de torsión

La medida del par de torsión es muy importante para analizar la carga óptima de la mezcla. Este estudio se realiza en una máquina mezcladora de doble husillo, es decir, de dos rotores. Se realiza la mezcla con distintos porcentajes de carga de polvo en volumen de los que se obtendrán sus respectivas gráficas que representan la evolución del par durante el tiempo de mezclado, y que permitirán comparar unas con otras.

El par de torsión está relacionado con las fuerzas que ejercen los rotores de la mezcladora para homogeneizar los componentes del feedstock. Cuanto mayor sea la carga de polvo, menor será la distancia entre las partículas, lo que provoca un aumento del par de torsión debido a la disminución de la fluidez de los feedstocks. Cuando se supera o se alcanza el valor de carga crítica se produce un incremento brusco del par de torsión como resultado de una excesiva viscosidad [20]. En función del valor del par obtenido, se podrá observar si el feedstock posee una buena fluidez o no (a mayor par mayor viscosidad, pero cuanto menor sea el par mayor será la fluidez) [21].

En base al valor de la carga crítica obtenida en el método de absorción del aceite, y tomando como referencia la carga de polvo utilizada en el estudio preliminar, se produjeron feedstocks con cargas de polvo comprendidas entre 60% y 66% en volumen de polvo. Durante el proceso de mezclado de los feedstocks se monitorizó la evolución del par con respecto al tiempo. En la Figura 3.12 se observa la evolución del torque o par durante el tiempo de mezclado para los feedstocks con cargas del 60, 62, 63, 64, 65, y 66% en volumen de polvo. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 160 °C, y a una velocidad de giro de los rotores constante de 50 r.p.m. [22].

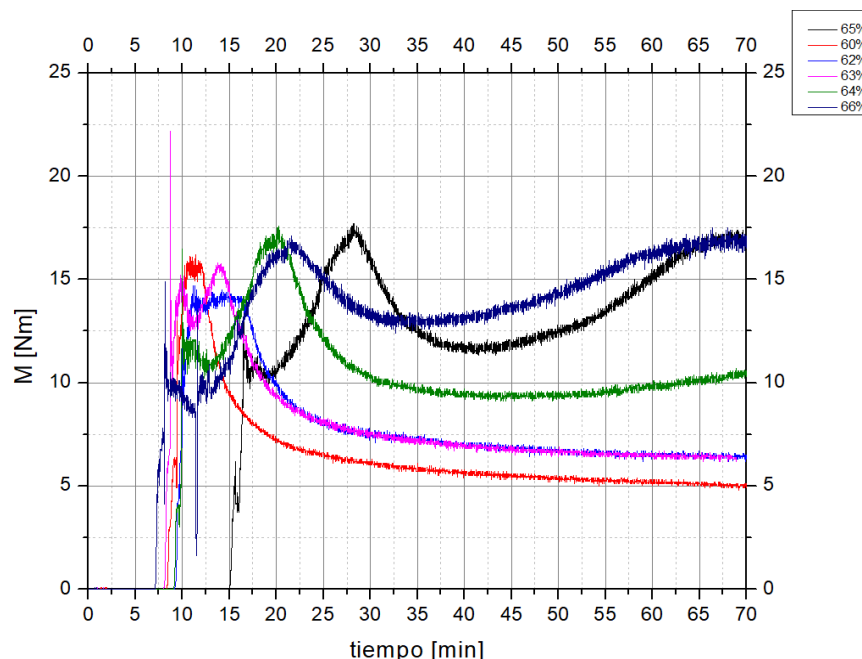


Figura 3.12. Evolución de las curvas de torque

### 3.2.3.3. Medida de la densidad

Está basado en la teoría de Bessey and Lammiman, y consiste en la preparación de feedstocks con diferente contenido en polvo y en la medida de la densidad de los mismos. La densidad de los feedstocks debe aumentar de forma lineal al incrementar la carga de polvo. En el momento en que se supera la carga crítica de polvo se produce un cambio en la densidad. Al superar el valor de la carga crítica, se producen poros debido a que no hay ligante suficiente para rellenar todos los huecos [23].

Este método permite comparar la densidad experimental, medidas con el picnómetro de Helio, con las densidades teóricas obtenidas mediante la “regla de mezclas”, que se muestra en la ecuación (3.2):

$$\rho_{mezcla} = \rho_{polvos} * \chi_{polvos} + \rho_{ligante} * \chi_{ligante} \quad (3.2)$$

Siendo “ $\rho$ ” la densidad de los polvos y del sistema ligante, y “ $\chi$ ” la fracción volumétrica del polvo y del sistema ligante, respectivamente.

Para calcular la carga crítica, los valores de la densidad experimental que sean bastante diferentes a los de la teórica, producirán un cambio en la pendiente, lo que significa que hay falta de homogeneidad, y dicho valor se tomará como crítico.

En la Figura 3.13 se muestra la gráfica que representa los valores teóricos y experimentales de la densidad obtenidos para las diferentes cargas.

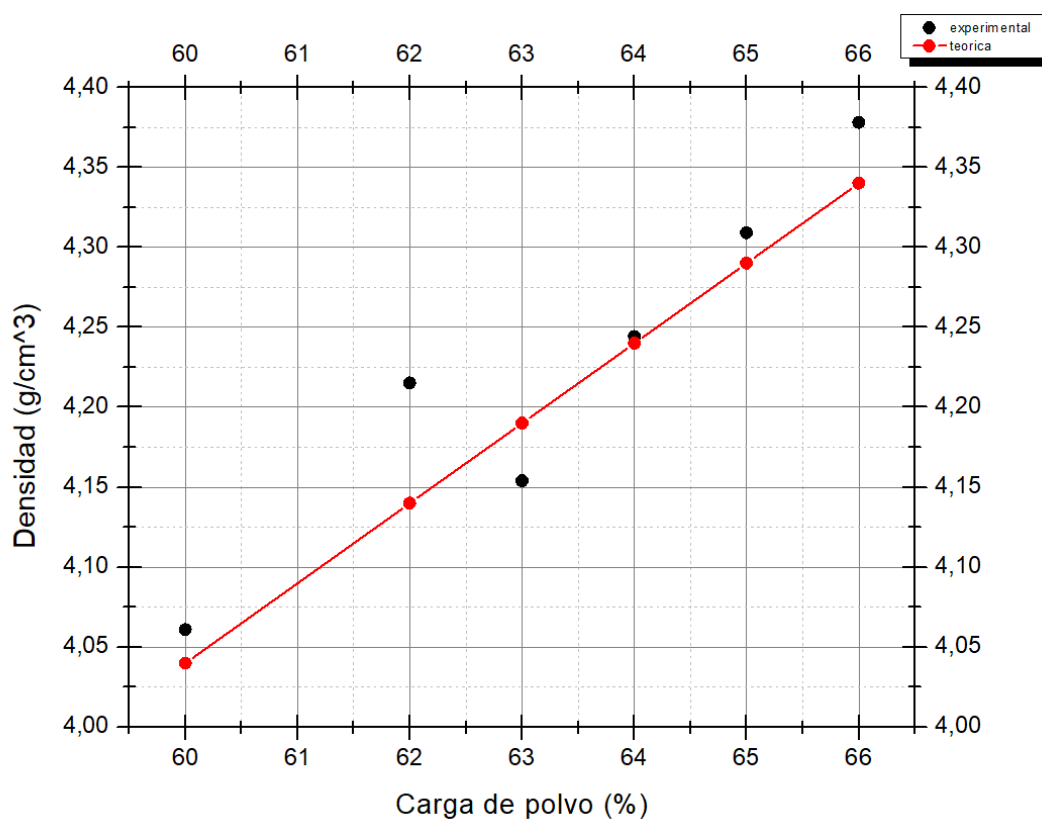


Figura 3.13. Medida de la densidad teórica y experimental

#### 3.2.3.4. Caracterización mediante MEB

Las muestras deben ser preparadas antes de ser observadas mediante MEB. La preparación se puede realizar de dos maneras:

1. Con el polvo molido
2. Con las muestras embutidas en frío.

El polvo molido se adhiere sobre un soporte de superficie circular utilizando una cinta de carbono de doble cara adhesiva que se pega tanto a la muestra como al soporte. Para poder ser utilizadas en el microscopio, las muestras deben ser conductoras, para ello se recubren con una fina película de oro.

En la Figura 3.14 se muestra el soporte con polvo adherido a la cinta de carbono y recubierto con una fina capa de oro.



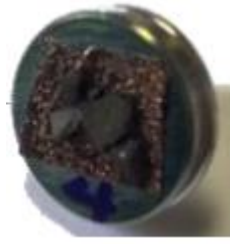


Figura 3.14. Muestra de polvo con recubrimiento de oro

Para obtener las muestras embutidas en frío, se realizan los siguientes pasos:

- Se mezcla una resina que cura a temperatura ambiente (proporcionada por la empresa Struers), con el endurecedor correspondiente en proporción 3:1 en peso.
- En un molde se introduce primero el feedstock y después, se vierte la mezcla resina-endurecedor, produciéndose una reacción exotérmica, que genera el endurecimiento en minutos (aproximadamente 20 minutos) de dicha mezcla.
- Extracción del molde.

El resultado obtenido se muestra en la Figura 3.15.



Figura 3.15. Muestra de polvo embutida en frío

Tras haber obtenido la muestra embutida hay que desbastarla con papel de SiC de los siguientes tamaños de grano: 180, 360, 600, y 1000, para eliminar las imperfecciones que se hayan podido generar durante el embutido, y poder así observar la muestra correctamente a través del MEB.

### 3.2.4. Moldeo por compresión

Tras finalizar el proceso de optimización de la carga de polvo, y habiendo descartado las cargas de los feedstocks que pueden causar problemas en la inyección o en la eliminación del sistema ligante, se realiza un estudio preliminar de los parámetros y las características del moldeo por compresión en caliente con una prensa automática de montaje OPAL 460 utilizada en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC). Este equipo ha sido el que se ha utilizado para conformar las piezas debido a que las inyectoras disponibles en el laboratorio no están preparadas para trabajar con materiales abrasivos como TiCN.

Se ha realizado un estudio preliminar en el que se han definido los parámetros a utilizar en el moldeo por compresión como son: la temperatura, la presión, el tiempo de

calentamiento y de enfriamiento y su rampa de enfriamiento. Mediante el moldeo por compresión en caliente se han fabricado pastillas de 50 mm de diámetro, utilizando un molde de acero.

En la Figura 3.16 se muestra el equipo utilizado para el moldeo de las piezas.



Figura 3.16. Prensa automática de montaje en caliente OPAL 460

### 3.2.5. Eliminación del sistema ligante

La eliminación del sistema ligante se lleva a cabo a través de dos etapas: la eliminación mediante disolvente primero, y después la eliminación térmica. En esta etapa se produce la pieza en marrón, es decir, se obtiene una pieza formada únicamente de polvo metal-cerámico y carente de ligante. Debido a esto, en esta etapa se pueden producir defectos, distorsiones, y el desmoronamiento del polvo en las piezas.

En la primera etapa se produce la eliminación del componente soluble en agua del sistema ligante, es decir, se elimina el polietilenglicol (PEG) 20K. El componente insoluble en agua, el polipropileno (PP), es eliminado en una segunda etapa por degradación térmica.

La eliminación del sistema ligante en dos etapas (eliminación con disolvente y degradación térmica) permite, frente a la eliminación en una sola etapa térmica, reducir el tiempo del proceso de eliminación, reducir el coste energético y las emisiones de dióxido de carbono durante el proceso, y por último, la pieza sinterizada presenta menos trazas de ligante.

Los sistemas ligantes utilizados en el Trabajo Fin de Grado son el PEG 20K, el PP, y el ácido esteárico (AE).

#### 3.2.5.1. Eliminación mediante disolvente

Es la primera etapa de eliminación del sistema ligante, en la que el PEG 20K es diluido en agua destilada generando poros en la pieza que facilitarán la eliminación del ligante restante en la etapa de eliminación térmica del ligante (segunda etapa).

El procedimiento de esta técnica se realiza por medio de la inmersión de la pieza en el disolvente, este método es el más económico y sencillo para la eliminación del PEG. Una vez establecido el método de extracción del PEG hay que establecer los parámetros que van a ser utilizados como la velocidad de

agitación, la temperatura del agua, el tiempo de inmersión de la probeta en el agua, y por último, el tiempo y la temperatura de secado.

La temperatura del agua está condicionada por su temperatura de evaporación, en base a esto y a los resultados obtenidos en diferentes tesis doctorales [14], se determinan dos temperaturas del agua para la eliminación del PEG, una a 24°C, y la otra a 60°C. Cuanto mayor sea la temperatura que presenta el agua, mayor será su cinética de eliminación de ligante, con el inconveniente de que las piezas que han sido sumergidas en agua a mayor temperatura, presentarán más defectos.

El tiempo de inmersión de la pieza en el disolvente, es un factor importante ya que determinará el tiempo en que la pieza es penetrada por el agua para eliminar la mayor cantidad de PEG posible. Una vez concluido el tiempo de inmersión, la pieza debe de secarse para eliminar la humedad absorbida.

El porcentaje de PEG eliminado se puede calcular mediante dos métodos:

- Uno consiste en la aplicación de las ecuaciones (3.3) y (3.4), en las que se consideran la variación de la masa de las probetas al inicio de ser inmersas en agua, y al finalizar el tiempo de eliminación y de su posterior secado, las ecuaciones son las siguientes:

$$m_{\text{PEG}} = \frac{m_o * \% \text{PEG}}{100} \quad (3.3)$$

$$\% \text{PEG eliminado} = \frac{m_o - m_f}{m_{\text{PEG}}} * 100 \quad (3.4)$$

Donde  $m_o$  es la masa inicial de la probeta antes de ser sumergida, y  $m_f$  la masa de la probeta después de haberse finalizado el tiempo de inmersión y de su posterior secado; el %PEG es el porcentaje en peso de PEG que hay en la mezcla, y  $m_{\text{PEG}}$  es la masa de PEG en la pieza.

- El segundo método consiste en realizar estudios termogravimétricos por medio de análisis térmico simultáneo (STA). El análisis térmico simultáneo se realiza con el equipo STA 6000 de marca PerkinElmer, utilizando una atmósfera de Argón a modo de protección. El equipo está compuesto por un analizador DSC/TGA, un equipo de refrigeración y un ordenador.

Este estudio termogravimétrico consiste en obtener una curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC), que representa el flujo de calor normalizado (heatflow) en función de la temperatura. Con esto, se detectan flujos endotérmicos u exotérmicos de calor que se pueden asociar con una pérdida o ganancia de masa representada a través de una curva de termogravimetría (TG). Por medio del STA se puede obtener la temperatura óptima para la degradación térmica del polímero, que es un parámetro muy importante para conseguir una degradación térmica del ligante con éxito.

### 3.2.5.2. Eliminación térmica

La eliminación térmica es la segunda etapa de eliminación del ligante. En esta etapa se elimina el componente insoluble en agua, que es el polipropileno (PP), para su degradación térmica se han utilizado unos parámetros obtenidos en el análisis térmico simultáneo (STA).

Una vez sido sometida la pieza a los parámetros obtenidos en el STA, y haya concluido la segunda etapa de degradación térmica del PP, se obtiene la denominada pieza *en marrón*, caracterizada por su excesiva fragilidad debido a la presencia de poros, resultado de la eliminación del ligante, y que pueden producir el desmoronamiento de los polvos.

### 3.3. Referencias bibliográficas

1. DIRECTIVA 2002/95/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO DE 27 de enero de 2003, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. Disponible: <https://www.boe.es/doue/2003/037/L00019-00023.pdf>
2. Acerinox, "Acero inoxidable austenítico al Cr-Ni-Mo ACX 240," pp. 1–2. Disponible: <https://www.cedinox.es/opencms901/export/sites/cedinox/.galleries/fichas-tecnicas-tipos-espaol/ACX240.pdf>.
3. Irestal Group, "Tabla de características técnicas del acero Inoxidable." Disponible: <http://data.irestal.com/files/files/2012030204152933979.pdf>
4. International Organization for Standardization, ISO 13320:2009. Particle size analysis. Laser diffraction methods. 2009.
5. ASTM International, ASTM B964-Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel.
6. G. Levi, W. D. Kaplan, and M. Bamberger, "Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN)," *Mater. Lett.*, vol. 35, no. 5–6, pp. 344–350, 1998.
7. G. Herranz, B. Levenfeld, A. Várez, and J. M. Torralba, "Development of new feedstock formulation based on high density polyethylene for MIM of M2 high speed steels," *Powder Metall.*, vol. 48, no. 2, pp. 134–138, Jun. 2005.
8. J. Hidalgo, C. Abajo, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, "Effect of a binder system on the low-pressure powder injection moulding of water-soluble zircon feedstocks," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3185–3194, 2013.
9. B. Levenfeld, A. Várez, L. Castro, and J. M. Torralba, "Processing of P/M M2 high speed steels by mould casting using thermosetting binders," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 1–6, 2001.
10. W. J. Tseng, "Influence of surfactant on rheological behaviors of injection-molded alumina suspensions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 289, no. 1–2, pp. 116–122, 2000.
11. M.-S. Huang and H.-C. Hsu, "Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 15–16, pp. 5527–5535, Aug. 2009.
12. Tecnología de plásticos, "Polietilenglicol (PEG)," 2013. Disponible: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2013/06/peg.html>.
13. P. Alvaredo Olmos, "Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe: estudio de la composición, microestructura y propiedades," Tesis Doctoral UC3M, noviembre 2012.
14. C. A. Clemente, "Diseño y desarrollo de sistemas ligantes ecológicos para moldeo por inyección de polvos como una nueva ruta de procesamiento del circonio," Tesis Doctoral UC3M, abril 2016.
15. A. Paez Pavón, "Desarrollo y optimización del proceso de Moldeo por Inyección de Metales," Tesis Doctoral UC3M, diciembre 2016.

16. S. de M. Electrónica, "Preparación de muestras para el microscopio de barrido," Univ. Politécnica de Valencia.
17. J. M. Contreras, A. Jiménez-Morales, and J. M. Torralba, "Experimental and theoretical methods for optimal solids loading calculation in MIM feedstocks fabricated from powders with different particle characteristics," vol. 53, pp. 34–40, 2010.
18. L. C. Martínez, J. M. Torralba, B. Levenfeld, and E. Rincón, "Moldeo por inyección de metales. Estado actual," 2005.
19. J. J. Reddy, M. Vijayakumar, T. R. R. Mohan, and P. Ramakrishnan, "Loading of solids in a liquid medium: Determination of CBVC by torque rheometry," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 16, no. 5, pp. 567–574, 1996.
20. R. Supati, N. H. Loh, K. A. Khor, and S. B. Tor, "Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding," Mater. Lett., vol. 46, no. 2–3, pp. 109–114, Nov. 2000.
21. F. M. Barreiros and M. T. Vieira, "PIM of non-conventional particles," Ceram. Int., vol. 32, no. 3, pp. 297–302, 2006.
22. A. Jiménez-Morales, C. A. Clemente, J. M. Torralba, "New processing route for ZrSiO<sub>4</sub> by powder injection moulding using an eco-friendly binder system", *Boletín de la Sociedad Española de la Cerámica y el Vidrio*, pp. 93-100, 2015.
23. H. K. & A. A. Y. H. Abdoos, "Torque rheometry and rheological analysis of powder polymer mixture for aluminum powder injection molding," Iran. Polym., vol. 23, no. October, pp. 745–755, 2014.

## Capítulo 4. Memoria de resultados

<b>4.1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>63</b>
<b>4.2.</b>	<b>Optimización de la carga de polvo</b>	<b>64</b>
4.2.1.	Método de absorción del aceite	64
4.2.2.	Medida del par de torsión	66
4.2.3.	Medida de la densidad	68
4.2.4.	Caracterización mediante MEB	69
<b>4.3.</b>	<b>Moldeo por compresión</b>	<b>72</b>
<b>4.4.</b>	<b>Eliminación del sistema ligante</b>	<b>73</b>
4.4.1.	Eliminación mediante disolvente	73
4.4.2.	Estudios termogravimétricos	75
<b>4.5.</b>	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>79</b>

#### 4.1. Introducción

En la fase experimental, se procede en primer lugar la optimización de la carga del *feedstock*, formado por polvo metal-cerámico en proporción en volumen 70/30, y por sistema ligante compuesto de ácido esteárico (AE), polipropileno (PP) y polietilenglicol 20K (PEG 20K).

Posteriormente, se establecen las cargas críticas, y las posibles cargas óptimas, por medio de varios ensayos como son el método de absorción del aceite, la medida del par, también llamada reometría del torque, y por último, la medida de la densidad.

A partir del método de absorción del aceite se obtiene el valor crítico de carga de polvo que permite que el ligante recubra todas las partículas de polvo. A partir de este valor crítico se fabrican *feedstocks* con cargas inferiores a este. Una vez fabricados, son sometidos al método de reometría de torque para estudiar el comportamiento de la evolución del par a lo largo del tiempo, permitiendo escoger aquellas cargas que tienen un comportamiento similar y valores de torque más estables, que serán las cargas críticas candidatas a ser carga óptima. El último proceso es el método de la medida de la densidad en el que se obtienen las densidades experimentales de todas las cargas de los *feedstock* fabricados para compararlos con sus respectivas densidades teóricas y poder determinar así la carga óptima.

Después de analizarse las posibles cargas críticas candidatas a ser carga óptima, cada una de ellas son preparadas para ser observadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y observar la homogeneidad de la distribución de polvo junto con el ligante, y la presencia de posibles defectos en la superficie como porosidad, y/o fracturas.

El proceso de obtención de la carga óptima es muy importante, porque de su determinación depende el éxito de los procesos posteriores como son la inyección, el *debinding*, y la sinterización.

Después, se conforman las piezas por moldeo por compresión utilizando una prensa automática de montaje en caliente, una vez fabricadas se procede a la eliminación de ligante, y a sinterización.

La etapa de eliminación de los ligantes (*debinding*) se realiza a las muestras de las cargas críticas candidatas a ser carga óptima, que al estar conformadas por un ligante multicomponente (PEG 20K, PP, AE) permite su eliminación en varias fases, y reduce los tiempos, costes, y la contaminación producidos durante el proceso. Las fases del *debinding* empleados son, primero la eliminación con disolvente (agua destilada), y por último, por medio de degradación térmica. Esta etapa es un proceso muy delicado, y es de las etapas más críticas porque después de eliminarse el ligante de las piezas pueden aparecer defectos, e incluso el desmoronamiento de éstas.



## 4.2. Optimización de la carga de polvo

La determinación de la carga óptima de polvo es muy importante, porque de ello depende el éxito y la viabilidad de las etapas posteriores. Para la conformación de las piezas por inyección, la viscosidad es un parámetro muy importante, porque permite el moldeo de la pieza, y también evita el desmoronamiento de los polvos después de la eliminación del ligante. La determinación de un *feedstock* óptimo, tiene una vital importancia para la obtención de piezas con buenas propiedades tras la sinterización.

### 4.2.1. Método de absorción del aceite

Por el método de absorción del aceite se obtiene una primera carga crítica, que servirá de referencia para fabricar los *feedstocks* que serán sometidos a reometría del torque. Con este ensayo se determinará las posibles cargas óptimas del *feedstock*.

Este método se realiza llenando la cámara de la mezcladora con 16,5 cm<sup>3</sup> de volumen de polvo, es decir, se llena el 24% de la capacidad total de la cámara. Una vez introducidos los polvos se programa a la mezcladora para que los husillos giren a 40 r.p.m, y se va vertiendo cada 5 minutos, 0,5 ml de aceite vegetal a la mezcla de polvo con el objeto de recubrir todas las partículas de polvo, y conseguir así realizar un ensayo lo más exacto posible.

En la Figura 4.1 se muestra el reograma obtenido por el método de absorción del aceite utilizando la mezcla del polvo cerámico y metálico. Analizando el reograma se observa la variación del momento ejercido por la muestra contra los husillos, según se va adicionando aceite cada 5 minutos.

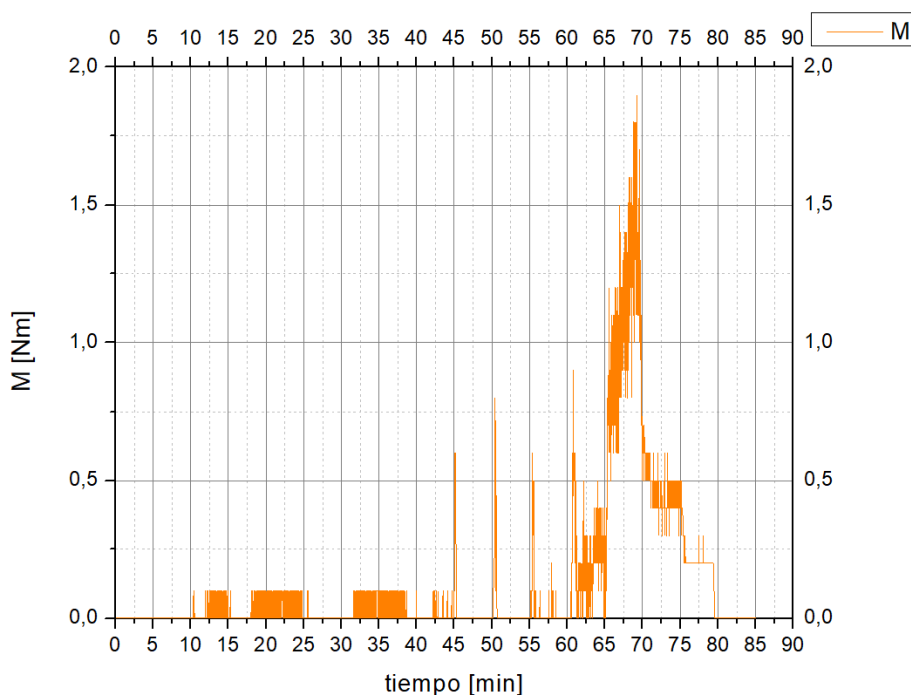


Figura 4.1. Reograma de la mezcla de polvo a través del método de absorción de aceite

En esta figura se observa que después de 45 minutos añadiendo a la mezcla de polvo 0,5 ml de aceite cada 5 minutos, no hay un aumento destacable del torque. A partir de ese instante, las adiciones de aceite van haciendo que el aumento del torque sea cada vez más notable hasta alcanzar su valor máximo en el minuto 70 aproximadamente, y a partir de ahí, habiendo añadido 8 ml de aceite vegetal, el torque cae bruscamente, lo que indica que ya no hay aglomerados, y por tanto, que todas las partículas están mojadas, y se podrá calcular la carga crítica del polvo.

En la Tabla 4.1 se muestra la cantidad de aceite añadida a la mezcla de polvos, y la variación que produce en el valor del torque durante el ensayo.

Tabla 4.1. Adición de aceite durante el ensayo

Tiempo (min)	Torque (Nm)	Aceite (ml)	Acumulado (ml)
5	0	0,5	0,5
10	0	1,0	1,5
15	0,1	1,0	2,5
20	0,1	0,5	3,0
25	0	0,5	3,5
30	0	0,5	4,0
35	0,1	0,5	4,5
40	0,1	0,5	5,0
45	0,6	0,5	5,5
50	0,75	0,5	6,0
55	0,6	0,5	6,5
60	0,8	0,5	7,0
65	0,5	0,5	7,5
70	<b>1,8</b>	<b>0,5</b>	<b>8,0</b>
75	0,3	0,25	8,25
80	0,3	0,25	8,50

Una vez localizado el momento en el que se produce el valor máximo del par de torsión, y por tanto, el volumen de aceite acumulado en dicho momento, se puede calcular el valor de la carga crítica de los polvos por medio de la Ecuación 3.1 del capítulo 3 del procedimiento experimental:

$$CCVP(\%) = \frac{V_p}{V_p + V_A} * 100 = \frac{16,5}{16,5 + 8} * 100 = 67\% \quad (3.1)$$

A partir de este valor crítico del 67% de volumen de carga, se procede a la preparación de los *feedstocks*, y a partir de la reometría del torque se obtendrá la carga óptima.

#### 4.2.2. Medida del par de torsión

Para la medida del par de torsión se utiliza una mezcladora de dos rotores para producir mezclas con diferentes cargas, y estudiar la evolución del par con el tiempo con las diferentes cargas de polvo, y poder así, determinar la carga crítica de la mezcla.

Se fabrican *feedstocks* con cargas de polvo que se encuentren por debajo de la carga crítica determinada a través del método de absorción del aceite, es decir, cargas de polvo por debajo del 67% vol.: 60%,62%,63%,64%,65%, y 66% (porcentaje en volumen de polvo).

Las diferentes masas y composiciones de los *feedstocks* producidos se muestran en el Anexo I. El procedimiento de fabricación de los *feedstocks* es el siguiente:

En primer lugar, se preparan dos vasos de precipitados, uno de ellos contendrá la mezcla de polvos TiCN, y acero inoxidable (AISI 316L) en proporción 70-30% en volumen, al que se le añadirá ácido esteárico (AE) para reducir la viscosidad de la mezcla. Y en el otro vaso se prepara el ligante (*binder*) formado por polipropileno (PP), y el polietilenglicol 20K (PEG 20K).

Después, se programan todos los parámetros necesarios para producir la mezcla en la mezcladora, que son: velocidad de giro de los rotores a 50 r.p.m, y temperatura de la mezcladora que debe ser suficiente para fundir el ligante, y que en nuestro caso es igual a 160°C. Todos estos parámetros se programan por medio de un software de control denominado Haake PolySoft OS-Monitor.

Cuando la cámara de la mezcladora ha alcanzado la temperatura de 160°C, se vierte en el interior de la cámara el *binder*, y se baja el pistón. Después de 5 minutos, se eleva el pistón con el objeto de ver que el *binder* se ha fundido, e introducir el resto de componentes del feedstock, y se vuelve a bajar el pistón.

Una vez se encuentra dentro de la cámara toda la mezcla, el *feedstock* será controlado mientras se homogeniza a través de un monitor que controla la evolución del par de torsión con el tiempo. El tiempo de mezclado oscila entre 60-80 minutos, transcurrido este tiempo se generan unas curvas que muestran la evolución del torque durante el proceso, esto se puede observar en la Figura 4.2, en la que se muestran las diferentes curvas obtenidas para sus correspondientes cargas de polvo del *feedstock*.

Analizando las curvas se observa que en el momento en el que se baja el pistón se produce una subida del torque debido a la reducción de los espacios entre partículas que provocan un aumento del rozamiento entre ellas (debido a una menor fluidez del *feedstock*), produciéndose la formación de aglomerados, y el mojado de las partículas de polvo con el sistema ligante. Conforme va transcurriendo el tiempo, el torque aumenta hasta alcanzar su valor máximo, instante en el que el torque comienza a disminuir hasta alcanzar un punto en el que comienza a estabilizarse, debido a que la mezcla comienza a homogeneizarse.

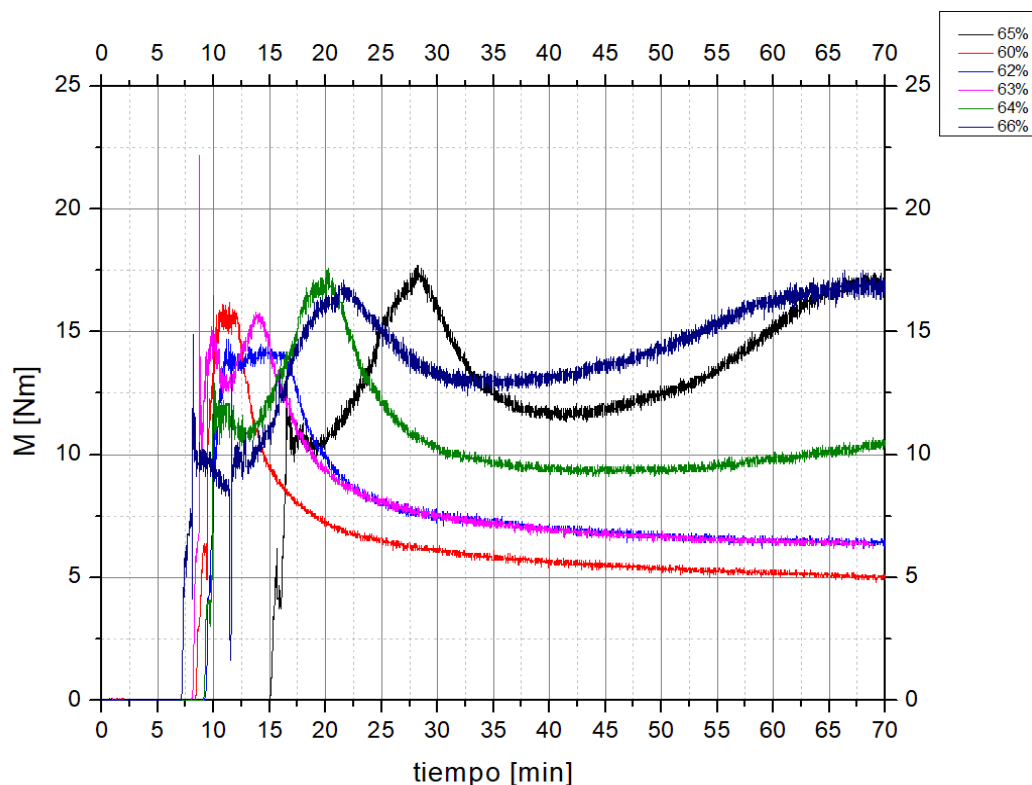


Figura 4.2. Reogramas de los *feedstocks* con cargas de distinto porcentaje en volumen

Analizando las diferentes curvas obtenidas, se observa que el comportamiento del torque para las curvas de 65% y 66% en volumen es muy similar, se ve que durante el tiempo de mezclado el torque no se estabiliza sino que desciende y aumenta, y esto es debido a una elevada carga de polvos, y que el sistema ligante sigue mojando las partículas del material, generándose aglomerados que elevan el torque, y también por una excesiva viscosidad, debido a la escasez de sistema ligante. Por esto, estas dos cargas no serán muy adecuadas para procesos posteriores, ya que al tener un alto contenido en polvo, dificultaría la inyección.

La curva del 64% en volumen presenta un valor del torque demasiado alto [1] y no estabilizado, lo que se puede traducir en una falta de fluidez del material, lo que provocaría posteriores problemas en la etapa de inyección.

Por último, las curvas correspondientes a las cargas 60, 62, y 63% en volumen muestran un comportamiento muy similar entre ellas. Presentan un valor de torque inferior más bajo, lo que implicaría que en etapas posteriores, la inyección se produjera satisfactoriamente. Por ello estas cargas se escogen como candidatas a posible carga óptima del polvo.

### 4.2.3. Medida de la densidad

Una vez fabricados los *feedstocks* con las diferentes cargas, se miden las densidades de sus polvos, para ello se utiliza el picnómetro de Helio, que proporciona los valores de las densidades experimentales con sus respectivas desviaciones estándar. A parte de medir las densidades con el picnómetro, también se calculan las respectivas densidades teóricas con la ecuación 3.2 del Capítulo 3 del procedimiento experimental.

$$\rho_{mezcla} = \rho_{polvos} * \chi_{polvos} + \rho_{ligante} * \chi_{ligante} \quad (3.2)$$

En la Tabla 4.2 se recogen los datos de las densidades teóricas, experimentales, y de las desviaciones estándar para cada uno de los *feedstocks* fabricados.

Todos los *feedstocks* mostraron densidades experimentales iguales o próximas a la densidad teórica. También se recogen los valores de las desviaciones estándar de las medidas de la densidad. En todos los casos dicha desviación estándar es inferior a 0,015 g/cm<sup>3</sup>, es decir, son variaciones muy pequeñas, por lo que se generan mezclas homogéneas.

Las densidades experimentales y sus desviaciones estándar que figuran en la Tabla 4.2 son el resultado de la media de las tres medidas de cada composición de los *feedstocks*.

Tabla 4.2. Resultados obtenidos de la densidad en función de las carga de polvo

Carga de polvo (%vol.)	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar (g/cm <sup>3</sup> )
60	4,04	4,061	0,009
62	4,14	4,215	0,012
63	4,19	4,154	0,006
64	4,24	4,244	0,003
65	4,29	4,309	0,002
66	4,34	4,378	0,002

En la Figura 4.3 se representa la densidad teórica y experimental frente a las diferentes cargas de polvo en volumen. A través de este método se consigue una estimación de la carga crítica de la mezcla.

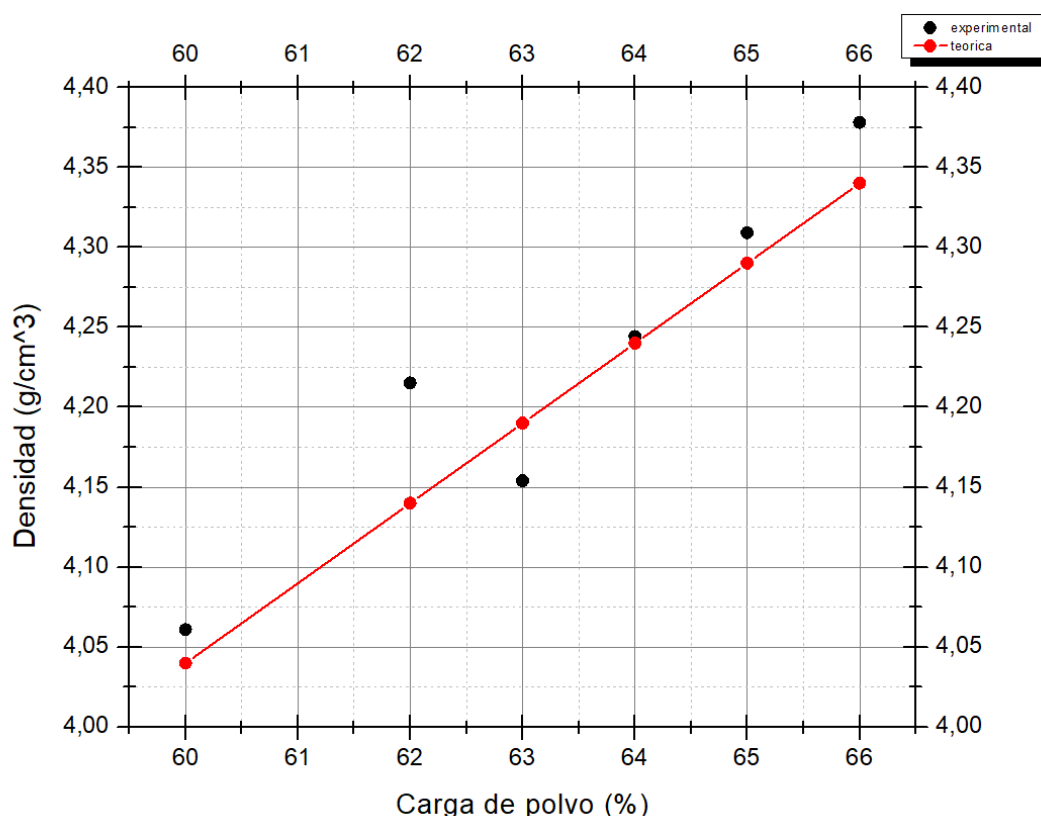


Figura 4.3. Medida de la densidad teórica y experimental de las diferentes cargas de los feedstocks

Analizando las rectas generadas con los valores de las densidades teóricas (recta roja) y experimentales (recta negra), representadas en la figura anterior, se obtendrá la carga de polvo crítica a partir de la variación de la pendiente. Se puede observar que el cambio de pendiente se produce para la carga del 62% y del 63%, por lo que mediante este método se puede considerar que la carga crítica del polvo puede ser tanto la de 62% como la de 63%, pero se escoge el valor más restrictivo, es decir, el que tenga menor diferencia entre la densidad teórica y la experimental para una determinada carga, que en este caso será la de 63% por lo que ésta se fija como carga crítica.

#### 4.2.4. Caracterización mediante MEB

En la Figura 4.4 se muestran las tres probetas ya preparadas para ser observadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):



Figura 4.4. Probetas de las cargas consideradas como críticas de los *feedstocks*

Las tres probetas corresponden a las tres cargas críticas de los *feedstocks* candidatas a ser carga óptima, las probetas de izquierda a derecha se corresponden con las siguientes cargas: 63%, 62%, 60%.

Esta metodología permite determinar de manera visual la carga de polvo en la cual se produce una deficiencia del sistema ligante, debido a la presencia de porosidad entre las partículas.

En las siguientes figuras se observan la morfología y la composición de las partículas de polvo embebidas en el sistema ligante (*feedstock*), obtenidas con electrones secundarios y retrodispersados respectivamente, de las cargas críticas citadas anteriormente.

Para diferenciar la composición de los *feedstocks* se utilizan electrones retrodispersados a 6500 y 1200 aumentos. De esta forma, se puede observar que las partículas más brillantes (más claras) se corresponden con las partículas de acero, y las de contraste intermedio con las de carbonitruro de titanio, y las zonas menos brillantes (más oscuras) se corresponden con la porosidad o huecos que genera el sistema ligante entre las partículas de polvo. Esta separación entre las partículas por el sistema ligante proporcionará la fluidez necesaria durante el proceso del moldeo por inyección.

En la Figura 4.5 se muestra el *feedstock* correspondiente a la probeta 2 de carga 60%.

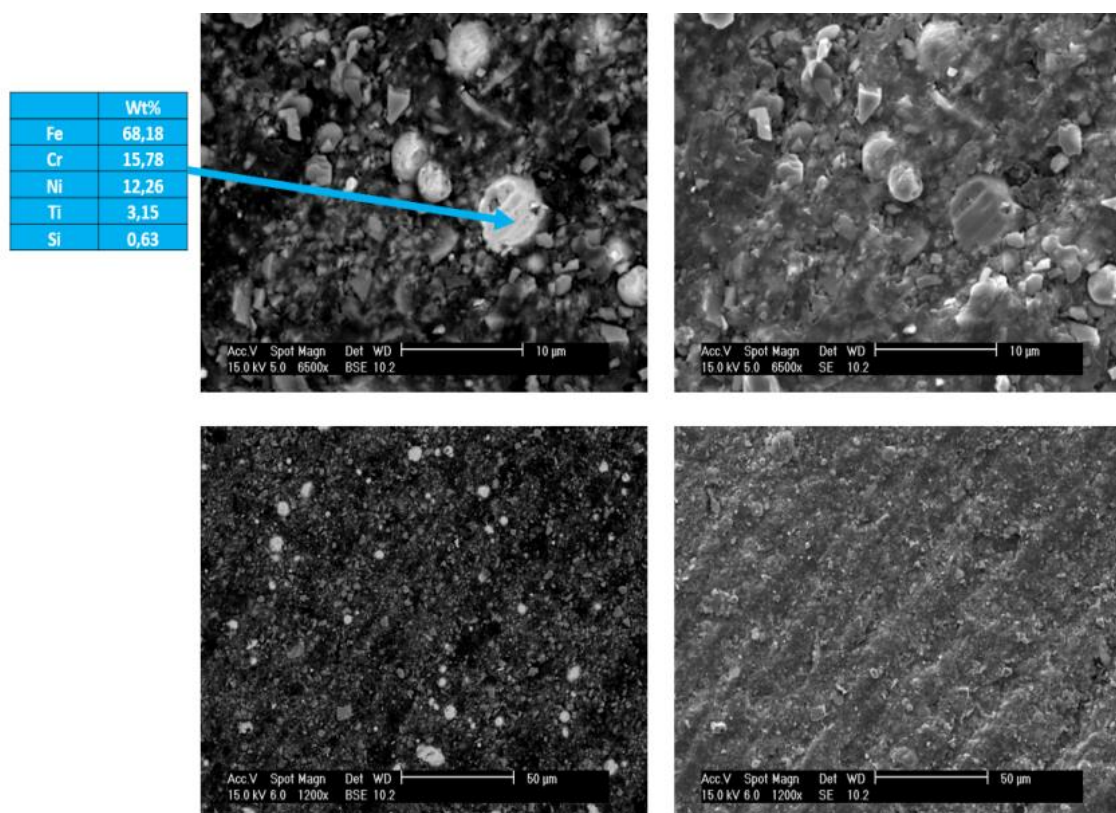


Figura 4.5. Superficie del *feedstock* de carga 60%



La Figura 4.6 se corresponde con la probeta 3 de carga 62%.

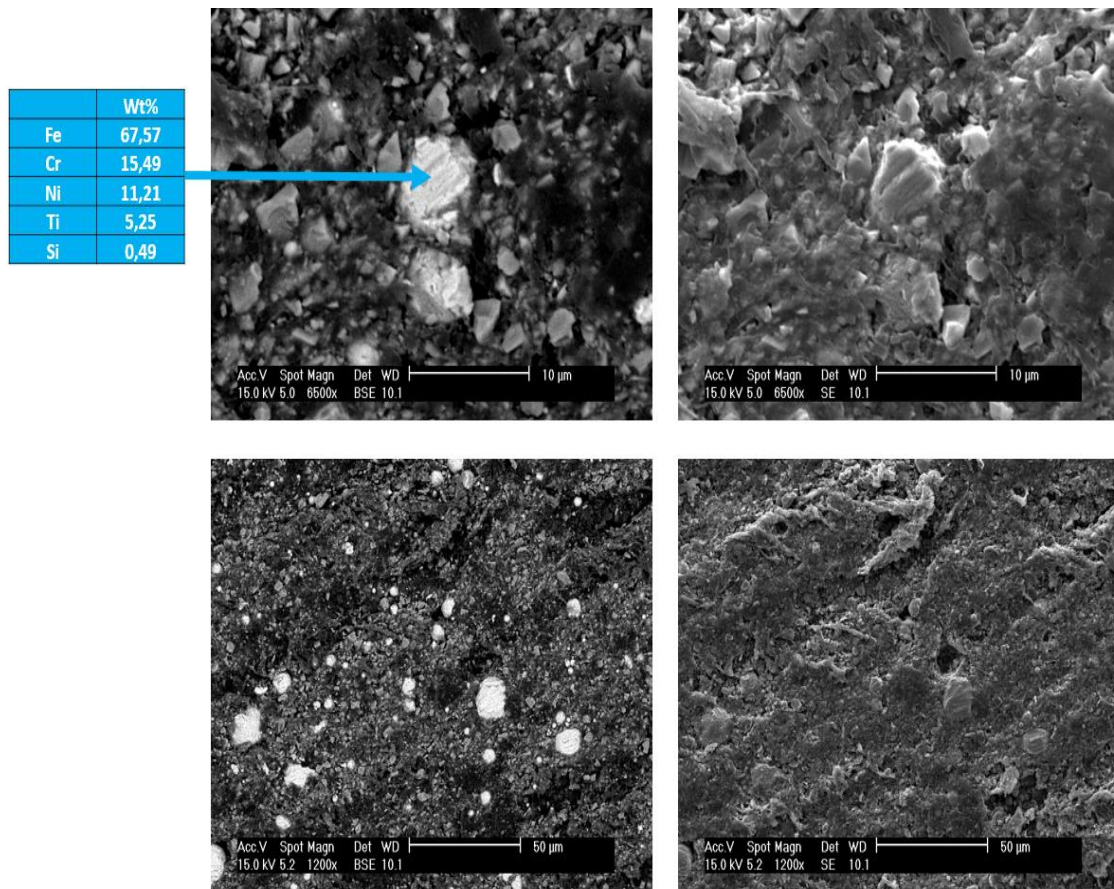


Figura 4.6. Superficie del *feedstock* de carga 62%



La Figura 4.7 se corresponde con la probeta 1 de carga 63%.

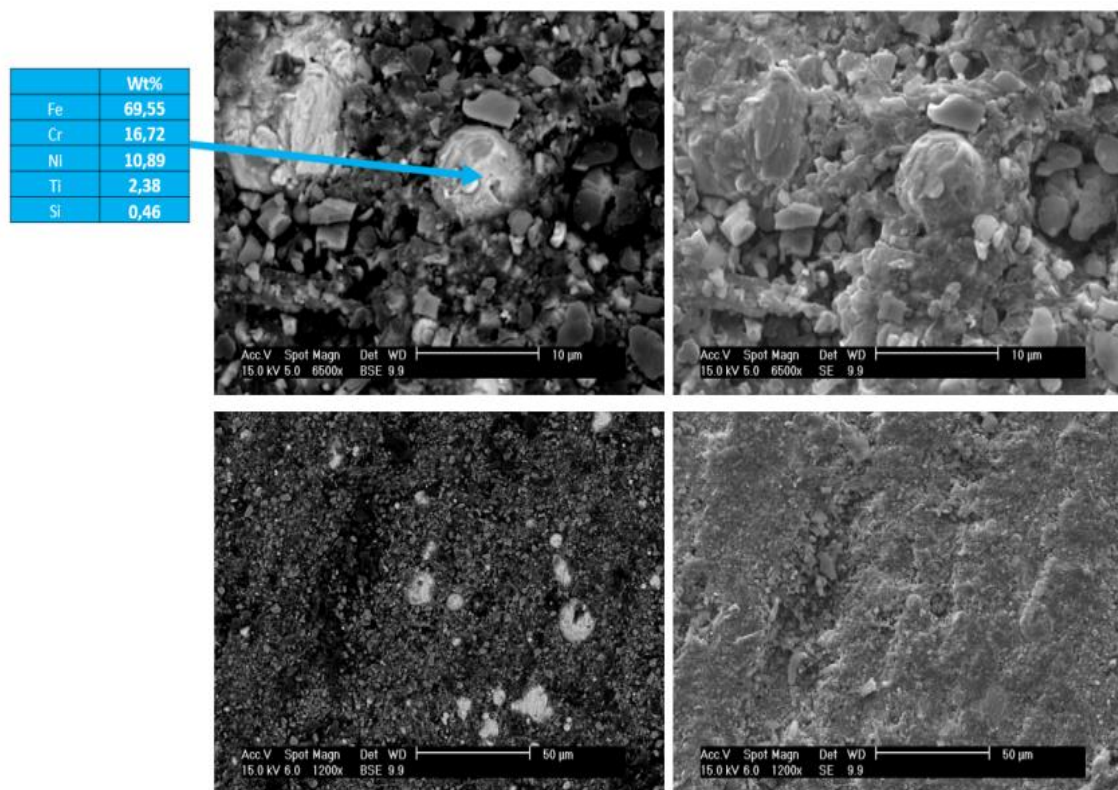


Figura 4.7. Superficie del *feedstock* de carga 63%

Analizando las imágenes se observa que en todas hay una distribución homogénea del acero (zonas más brillantes), y que cuanto mayor es el porcentaje de carga en polvo del *feedstock* mayor será la presencia de porosidad (zonas más oscuras) lo que significa que estos huecos generados entre las partículas de polvo por la incapacidad del sistema ligante para recubrir todas las partículas de polvo proporcionarán la fluidez necesaria al *feedstock* para el moldeo por inyección, siendo en este caso mucho más apropiada la carga de 63%.

#### 4.3. Moldeo por compresión

Después de haber realizado los estudios anteriores y, por tanto, haber determinado las posibles cargas críticas, que son 60%, 62%, y 63%, estos *feedstocks* se moldean con forma de disco.

Para el moldeo de estos *feedstocks* se utiliza una prensa automática de montaje en caliente de modelo OPAL 460, el molde utilizado permite la obtención de piezas con forma de disco de 2 mm de espesor, y 6 mm de radio. El molde se coloca en la prensa, y se rellena con los polvos. Antes de iniciar el moldeo hay que proteger el sistema con poliamida para evitar que las muestras se queden pegadas en la prensa.

Para calcular la cantidad de polvo a añadir al molde, que en nuestro caso ha sido un molde de 7 agujeros, hay que conocer el volumen total del molde utilizado que en este caso es  $2,104 \text{ cm}^3$  una masa de llenado de 9,05 gramos.

Una vez llenado el molde con los polvos y protegido el sistema con poliamida hay que determinar la temperatura de moldeo, ya que en función de la temperatura a la que se moldee, las piezas obtenidas presentarán más o menos defectos.

Se han realizado ensayos a diferentes temperaturas  $160^\circ\text{C}$ ,  $165^\circ\text{C}$ , y  $170^\circ\text{C}$ ; tras observar las piezas obtenidas a diferentes temperaturas, se determina como temperatura óptima de moldeo  $165^\circ\text{C}$ .

Para el conformado de las piezas se utilizan los parámetros recogidos en la Tabla 4.3 [2].

Tabla 4.3. Parámetros utilizados para el conformado de las piezas en la prensa OPAL 460

Temperatura de calentamiento		165°C
Tiempo de calentamiento		15 minutos
Tiempo de enfriamiento		10 minutos
Presión		150 bar

#### 4.4. Eliminación del sistema ligante

La eliminación del sistema ligante se lleva a cabo a través de dos etapas que se explicarán a continuación: la primera en la que se elimina el polietilenglicol con agua, y la última en la que se realiza una eliminación térmica por medio de ciclo térmico.

##### 4.4.1. Eliminación mediante disolvente

Las piezas después de ser inyectadas son sometidas a *debinding*; para eliminar el PEG se utiliza agua destilada como disolvente. Los parámetros utilizados para el *debinding*, son dos ensayos ambos realizados durante el mismo tiempo de inmersión, que al querer eliminar PEG es suficiente con 5 horas, pero cada uno a una temperatura diferente uno a  $24^\circ\text{C}$ , y el otro a  $60^\circ\text{C}$ , y las piezas se sumergen en 0,5 litros de agua destilada [2].

A mayor temperatura mayor será la cinética de eliminación, y por tanto, se eliminará más ligante en el mismo tiempo, pero también conlleva el riesgo de que aparezcan defectos en las piezas.

Durante el tiempo de inmersión se realizan mediciones del espesor, y del diámetro cada hora para determinar la variación dimensional de las muestras debido al hinchamiento que hayan podido experimentar a causa de la penetración del agua en la pieza. Esto se realiza a tres muestras de cada composición (60%, 62%, y 63%), para poder así comparar resultados. Estos se observa en el Anexo II.

Para la eliminación de ligante a  $24^\circ\text{C}$  y a  $60^\circ\text{C}$  se miden cada hora el espesor, el diámetro, y el peso de las tres muestras de cada carga durante el tiempo de inmersión.

En el Anexo II, se muestran las variaciones de diámetros, espesores, y pesos de los dos ensayos realizados a 24°C y a 60°C.

Después de haber finalizado el tiempo de inmersión, las piezas se introducen en una estufa a 60°C durante 30 minutos. Esto se hace con el objetivo de secar las muestras y extraer la máxima cantidad de humedad que hayan podido absorber durante el tiempo de inmersión. Después de que haya concluido el tiempo de secado las piezas son pesadas para observar la cantidad de humedad y de PEG eliminados.

Para realizar el debinding a 60°C se utiliza un agitador magnético en el que por medio de un termómetro se controla la temperatura del disolvente en el que se sumergen las muestras durante las 5 horas que dura el ensayo.

Si analizamos las tablas del Anexo II se ve que no hay variaciones dimensionales significativas al inicio y al final del debinding, lo que significa que el disolvente y la temperatura utilizados en el debinding, junto con la carga de polvo y los sistemas ligantes utilizados son adecuados para obtener piezas carentes de fracturas, tensiones internas, hinchamiento, o contracciones.

En el Anexo III se muestran los cálculos realizados para la obtención de la cantidad de PEG eliminado en el debinding a 24°C y a 60°C, obteniéndose las siguientes tablas que también se encuentran en dicho Anexo.

Tabla 4.4. Eliminación de PEG para debinding a 24°C

Carga	Muestra	m <sub>inicial</sub>	m <sub>final</sub>	%PEG en peso	m <sub>PEG</sub>	%PEG eliminado
60	1	1,075	1,033	6,14	0,066	63,63
	2	1,076	1,035	6,14	0,066	62,06
	3	1,082	1,04	6,14	0,066	63,22
62	1	1,086	1,049	5,69	0,061	59,87
	2	1,107	1,067	5,69	0,062	63,50
	3	1,077	1,038	5,69	0,061	63,64
63	1	1,115	1,081	5,62	0,062	54,26
	2	1,078	1,043	5,62	0,060	57,77
	3	1,099	1,063	5,62	0,061	58,28

Tabla 4.5. Eliminación de PEG para debinding a 60°C

Carga	Muestra	m <sub>inicial</sub>	m <sub>final</sub>	%PEG en peso	m <sub>PEG</sub>	%PEG eliminado
60	1	1,081	1,025	6,14	0,066	84,37
	2	1,074	1,021	6,14	0,066	80,07
	3	1,085	1,028	6,14	0,066	85,56
62	1	1,083	1,035	5,69	0,062	77,89
	2	1,094	1,040	5,69	0,062	86,43
	3	1,089	1,038	5,69	0,062	82,47
63	1	1,115	1,060	5,62	0,063	87,3
	2	1,096	1,047	5,62	0,062	79,03
	3	1,09	1,040	5,62	0,061	81,97

En la Tabla 4.6 se muestra los resultados de haber realizado tres ensayos de cada muestra y obtener el valor promedio de cada una.

Tabla 4.6. Resultados del debinding con agua destilada

Temperatura	Carga	$m_{\text{inicial}}$	$m_{\text{final}}$	%PEG en peso	$m_{\text{PEG}}$	%PEG eliminado
<b>24°C</b>	60	1,078	1,036	6,14	0,066	62,97
	62	1,09	1,051	5,69	0,061	62,34
	63	1,097	1,062	5,62	0,061	56,77
<b>60°C</b>	60	1,08	1,025	6,14	0,066	83,33
	62	1,089	1,037	5,69	0,062	82,26
	63	1,10	1,049	5,62	0,062	82,73

La masa de la muestra antes de ser sumergida en agua se denomina masa inicial ( $m_{\text{inicial}}$ ), la masa de la muestra una vez que ha sido secado en la mufla se denomina masa final ( $m_{\text{final}}$ ). La proporción de PEG que hay en la muestra se denomina % PEG en peso, la masa de PEG que hay en la muestra ( $m_{\text{PEG}}$ ), y la eficiencia del debinding, es decir, la cantidad de PEG eliminado (% PEG eliminado) se calculan con las ecuaciones del Anexo III.

Analizando los datos de la Tabla 4.6 se observa que el debinding a una temperatura mayor produce una eliminación de PEG mayor que la de a menor temperatura, por lo que si se quiere eliminar a 24°C la misma cantidad de PEG que a 60°C se debe aumentar el tiempo de eliminación de PEG.

#### 4.4.2. Estudios termogravimétricos

Las muestras con las cargas críticas (60%, 62%, y 63%) son sometidas junto con las muestras a las que se les ha sometido a debinding a 24°C y a 60°C a un análisis térmico simultáneo (STA) con el objetivo de conseguir la temperatura a la que se produce degradación térmica, la variación del flujo de calor con respecto a la temperatura y el porcentaje de peso perdido por cada muestra.

Para realizar este estudio se ha utilizado una atmósfera de protección de Argón, y las condiciones de trabajo han sido producir un calentamiento de 30°C a 500°C a una velocidad de 10°C/min, y posteriormente un enfriamiento de 500°C a 30°C a 20°C/min.

En las siguientes figuras se muestran las curvas de termogravimetría (TG) de los feedstocks de cargas 60%, 62%, y 63%. Las que no han sido sometidas a debinding están representadas en color rojo, y en color azul y negro las que han sido sometidas a debinding a 24°C y a 60°C respectivamente, que permite observar la pérdida de masa experimentada por las muestras durante el STA.

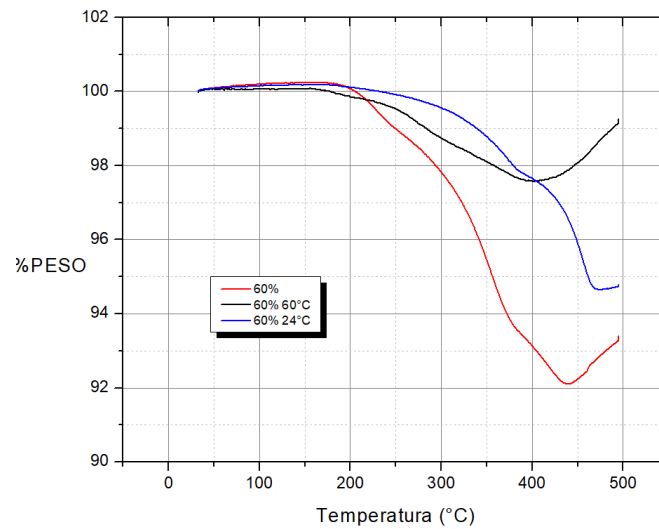


Figura 4.8. TG del feedstock de carga 60% en polvo

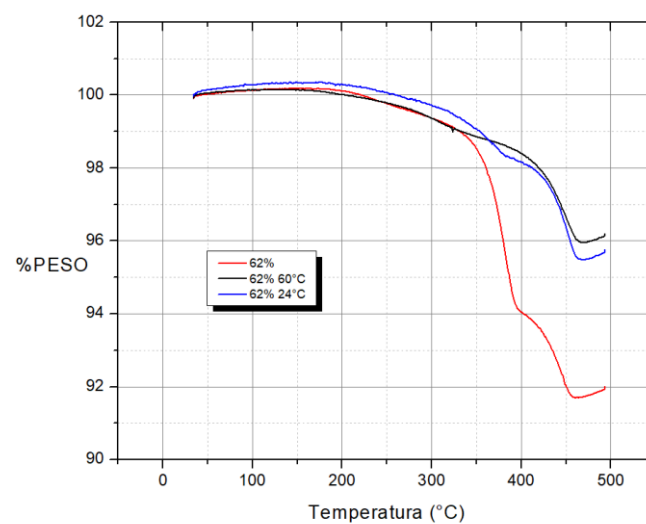


Figura 4.9. TG del feedstock de carga 62% en polvo

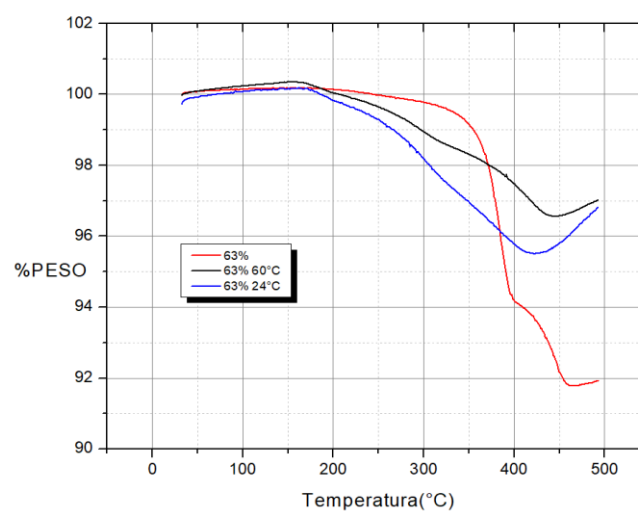


Figura 4.10. TG del feedstock de carga 63% en polvo

Analizando las curvas de termogravimetría se observa que la mayor pérdida de porcentaje en peso se produce en las muestras que no han sido sometidas a eliminación con agua previamente, por lo que al ser sometidas a STA su pérdida de ligante es mayor que las muestras que han sido sometidas a debinding a 24°C y a 60°C.

Atendiendo a las curvas de las muestras que han sido sometidas a un debinding previo se observa como la pérdida en peso de las muestras que han sido sometidas a debinding a 60°C es menor que aquellas que han sido sometidas a 24°C. Esto es debido a que en el debinding a 60°C las muestras han perdido la mayoría de la componente de ligante soluble en agua, es decir, de PEG 20K, y al someterlas a STA se produce una pérdida de porcentaje en peso menor que a 24°C. Por ello podríamos confirmar que la eficiencia de eliminación de PEG 20K con agua es mayor a temperaturas mayores debido a que su cinética de eliminación es mayor.

La degradación de los componentes de ligante (PEG 20K, y PP), y por tanto la caída de la masa se produce en torno a los 200°C, y según de que muestra se trate el cambio de curvatura termogravimétrica se produce en el intervalo de 400-475°C aproximadamente. Este cambio ascendente de la curva termogravimétrica significa un aumento de la masa, que probablemente sea debido a que al alcanzarse temperaturas tan elevadas se produzca una reacción entre el carbonitrúro de titanio (TiCN) y el material de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) del que está compuesto el recipiente en el que se introduce la muestra.

En la Tabla 4.7 se resume numéricamente las tablas que aparecen en el Anexo III mostrándose únicamente aquellas muestras que han perdido mayor cantidad de PEG 20K, y por tanto la eficiencia del debinding ha sido mayor.

Tabla 4.7. Resumen de la eficiencia de debinding.

Temperatura	Carga	$m_{\text{inicial}}$	$m_{\text{final}}$	%PEG en peso	$m_{\text{PEG}}$	%PEG eliminado
24°C	60	1,075	1,033	6,14	0,066	63,63
	62	1,077	1,038	5,69	0,061	63,64
	63	1,099	1,063	5,62	0,061	58,28
60°C	60	1,085	1,028	6,14	0,066	86,36
	62	1,094	1,040	5,69	0,062	87,09
	63	1,115	1,060	5,62	0,063	87,3

Analizando la tabla se ve que la forma más eficiente de eliminar el sistema ligante es someter a la muestra a un debinding con agua a 60°C, y después someterla a una eliminación térmica.

A continuación en la Figura 4.11 se muestran las curvas termogravimétricas de las muestras con las cargas críticas que han sido sometidas a debinding con agua 60°C

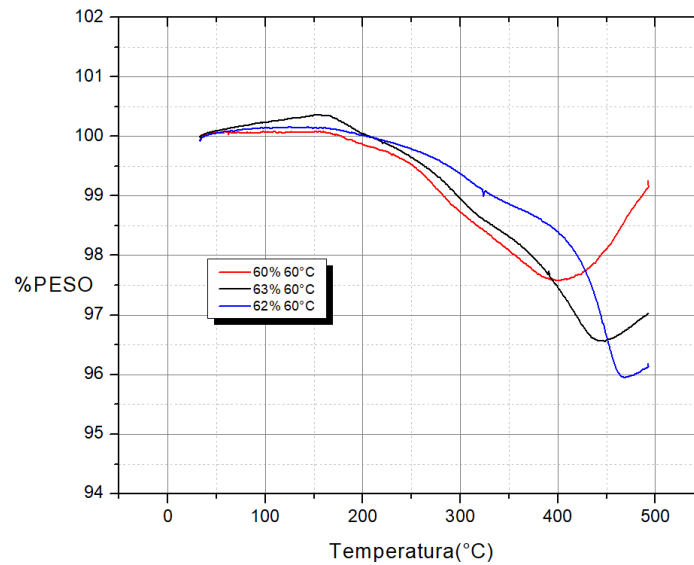


Figura 4.11. TG de los feedstocks con debinding con agua a 60°C

Estas curvas permiten realizar el diseño del ciclo térmico para realizar el debinding en el horno, y también para establecer la temperatura a la que se debe realizar dicha eliminación térmica, que en este caso si se observan las curvas el pico en el que se produce el cambio de temperatura, llamado pico endotérmico se produce en un rango comprendido entre 400-475°C. Esto permite saber hasta que temperatura se puede calentar al diseñar el ciclo térmico que en este caso no podrá ser mayor de 400°C, ya que es la temperatura a la que comienza a producirse el cambio en la muestra de 60%.

#### 4.5. Referencias bibliográficas

1. J. Hidalgo; A. Jiménez-Morales; J. M. Torralba. Torque rheology of zircon feedstocks for powder injection moulding. *Journal of European Ceramics Society* 33 (2012), pp 4063-4072.
2. R. Izquierdo, "Desarrollo de proceso PIM con sistema ligante ecológico para CERMET," junio 2017.



## Capítulo 5. Normativa

Las normativas seguidas durante el procedimiento experimental son:

- Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales [1].
- Real Decreto 1215/1997, de 18 de julio, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo [2].
- Real Decreto 485/1997, de 14 de abril, sobre disposiciones mínimas en materias de señalización de seguridad y salud en el trabajo [3].
  1. Anexo I: Disposiciones mínimas de carácter general relativas a la señalización de seguridad y salud en el lugar de trabajo.
  2. Anexo II: Colores de seguridad.
  3. Anexo III: Señales en forma de panel.
  4. Anexo V: Comunicaciones verbales.
  5. Anexo VII: Disposiciones mínimas relativas a diversas señalizaciones.
    - Riesgos, prohibiciones y obligaciones.
    - 2. Riesgo de caídas, choques y golpes.
    - Equipos de protección contra incendios.
- Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección individual [4].
  1. Anexo I: Lista indicativa y no exhaustiva de equipos de protección individual.
    - 3. Protectores de los ojos y de la cara.
    - 4. Protector de las vías respiratorias.
    - 5. Equipos de protección contra incendios.
  2. Anexo III: Lista indicativa y no exhaustiva de actividades y sectores de actividades que pueden requerir la utilización de equipos de protección individual.
    - 3. Protección ocular o facial. Gafas de protección para manipulación o utilización de productos ácidos.
    - 4. Protección respiratoria. Equipos de protección respiratoria.
    - 6. Protección del tronco, brazos, y manos. Guantes. Manipulación de productos ácidos y trabajos con masas ardientes.
  3. Anexo IV: Indicaciones no exhaustivas para la evaluación de equipos de protección individual.

#### Notas Técnicas de Prevención [5]

- NTP 139: El trabajo con pantallas de visualización.
- NTP 276: Eliminación de residuos en el laboratorio: procedimientos generales.
- NTP 359: Seguridad en el laboratorio: gestión de residuos tóxicos y peligrosos en pequeñas cantidades.
- NTP 432: Prevención de riesgo en el laboratorio. Organización y recomendaciones generales.
- NTP 518: Prevención del riesgo en el laboratorio. Utilización de equipos de protección individual (II): gestión.

## Referencias bibliográficas

1. Ley 31/1995, de 8 de noviembre, de prevención de Riesgos Laborales.  
Disponible: [https://www.boe.es/diario\\_boe/txt.php?id=BOE-A-1995-24292](https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1995-24292)
2. Real Decreto 1215/1997, de 18 de julio, sobre las disposiciones mínimas de seguridad y salud para la utilización por los trabajadores de los equipos de trabajo. Disponible: <http://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-1997-17824>
3. Real Decreto 485/1997, de 14 de abril, sobre disposiciones mínimas en materias de señalización de seguridad y salud en el trabajo. Disponible: <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-1997-8668>
4. Real Decreto 773/1997, de 30 de mayo, sobre disposiciones mínimas de seguridad y salud relativas a la utilización por los trabajadores de equipos de protección-individual.  
Disponible: [http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/1997/773\\_97/PDFs/realdecreto773199730demayosobredisposicionesminimasdese.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/1997/773_97/PDFs/realdecreto773199730demayosobredisposicionesminimasdese.pdf)
5. NOTAS TÉCNICAS DE PREVENCIÓN: Ministerio de Empleo y Seguridad Social, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), documentación, NTP.  
Disponible: <http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnnextoid=db2c46a815c83110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

## Capítulo 6. Costes

En este capítulo se procede a calcular el coste total que ha supuesto el desarrollo de este procedimiento experimental. Para ello se calcula lo siguiente: el coste de materiales, el coste de los equipos, y el coste del personal.

Previamente se realiza una breve introducción teórica de cada uno de los costes citados anteriormente:

- **Coste de materiales:** consiste en el cálculo de la inversión económica que ha supuesto la adquisición de cada uno de los materiales empleados, para ello se necesita conocer la cantidad utilizada de cada material, y el precio por kilogramo de cada producto que se ha obtenido de las páginas web de cada uno de los fabricantes.
- **Coste de los equipos:** este coste está constituido por varios costes como son:
  1. Coste de amortización: es la pérdida del valor del producto con el paso del tiempo por diferentes razones ya sean físicas, funcionales, o tecnológicas. Para poder calcularlo hay que tener en cuenta una serie de conceptos como son:
    - Tiempo o vida útil del equipo, que es la duración que se estima que pueda alcanzar el equipo. La Agencia Tributaria recoge dichos valores de vida útil.
    - Valor inicial o valor de adquisición del equipo, que es el precio en el equipo en el momento que se adquiere.
    - Valor residual o final del equipo, que es el valor que el equipo tiene en el mercado en el momento en que se retira. Generalmente este valor se estima como un 10% del valor de adquisición del producto.

$$CA = (\text{valor de adquisición} - \text{valor residual}) / \text{vida útil} \quad (6.1)$$

2. Coste de uso: es el cociente entre el coste de amortización y el número de horas anuales que ha sido utilizado el equipo. Al utilizarse equipos que se consideran como maquinaria ligera se toma como valor de las horas de uso anual para el cálculo de la amortización acelerada el dato recogido en el Artículo 3.3 RIS Real Decreto 634/2015, del 15 de Julio de 2015, cuyo dato es de 2000 horas/año.

$$\text{Coste de uso real} = CA * (\text{horas uso/año}) * \text{horas uso real} \quad (6.2)$$

- **Coste utensilios:** es el coste de cada utensilio utilizado para la preparación de materiales, control de temperatura, almacenamiento, etc.
- **Coste de personal:** es el coste que supone el pago del salario al personal por las horas de trabajo realizadas.

$$\text{Coste personal} = \text{Números de horas} * \text{€/hora} \quad (6.3)$$

A continuación, se muestran unas tablas en las que se refleja los costes de cada elemento empleado:

- **Coste de materiales:** la Tabla 6.1 recoge dicho coste:

Tabla 6.1. Coste de los materiales

MATERIALES	Cantidad	Precio unitario (€)	Cantidad utilizada	Precio total (€)
Polvo AISI 316L	2 kg	264,0	557,2 g	73,6
Polvo TiCN	5 kg	2000,0	651,2 g	260,5
PEG 20K	1 kg	421,1	65,6 g	27,6
PP	3 kg	100	38,9 g	1,3
AE	500 g	29,0	4,9 g	284,2
Resina	1 kg	19,9	50,0 g	1,0
<b>Total= 648.2 €</b>				

- **Coste de los equipos:** como se dijo este coste se divide en el coste de amortización y el coste de uso de los equipos empleados, estos coste se recogen en la Tabla 6.2, y Tabla 6.3, respectivamente:

Tabla 6.2. Coste de amortización de los equipos

Equipos	Valor de adquisición (€)	Valor residual (€)	Vida útil (años)	Coste de amortización (€)
Túrbula	6719,0	671,9	8	755,89
Balanza	1302,0	130,2	5	234,36
Mezcladora de rotores	3528,8	352,9	8	396,99
Trituradora	17272,8	1727,3	8	1943,19
Embutidora	4903,4	490,3	8	551,63
Picnómetro	12250,0	1225,0	8	1378,13
STA	28340,4	2834,0	8	3188,30
SEM	96131,0	9613,1	8	10814,74

Tabla 6.3. Coste de uso de los equipos

Equipos	Horas uso/año	Coste de uso (€/hora)	Horas uso real (h)	Coste uso real (€)
<b>Túrbula</b>	2000	0,38	35	13,22
<b>Balanza</b>	2000	0,12	2	0,23
<b>Mezcladora de rotores</b>	2000	0,19	10	1,98
<b>Trituradora</b>	2000	0,97	1	0,97
<b>Embutidora</b>	2000	0,28	3,5	0,96
<b>Picnómetro</b>	2000	0,69	7	4,82
<b>STA</b>	2000	1,59	11,5	18,29
<b>SEM</b>	2000	5,41	6	32,44
<b>TOTAL= 72,79 €</b>				

- **Coste de utensilios:** este está en la Tabla 6.4:

Tabla 6.4. Coste de utensilios

Utensilios	Cantidad	Precio unitario (€)	Precio total (€)
<b>Vaso de precipitados</b>	9 unidad	2,2	19,8
<b>Termómetros</b>	1 unidad	8,0	8,0
<b>Lijas</b>	10 unidad	2,0	20
<b>Alicates</b>	1 unidad	5	5
<b>Pinzas</b>	1 unidad	2	2
<b>TOTAL = 54,8 €</b>			

- **Coste de personal:** en la Tabla 6.5 se recoge dicho coste.

Tabla 6.5. Coste de personal

Personal	Tiempo del proyecto (h)	Coste (€/hora)	Coste total (€)
Ingeniero recién titulado	400	25	10000
Supervisor	50	50	2500
<b>TOTAL= 12500 €</b>			

Finalmente el coste total del desarrollo del procedimiento experimental, se recoge en la Tabla 6.5:

Tabla 6.5. Coste total

Coste total	€
Coste de materiales	648,2
Coste de equipos	72,79
Coste de utensilios	54,8
Coste de personal	12500
<b>TOTAL= 13275,79 €</b>	



## Referencias bibliográficas

1. Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Amortización del inmovilizado”.  
[http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/en\\_gb/Inicio/Ayuda/Manuales\\_\\_\\_Folletos\\_y\\_Videos/Manuales\\_de\\_ayuda\\_a\\_la\\_presentacion/Ejercicio\\_2016/\\_Ayuda\\_Modelo\\_100/7\\_\\_\\_Cumplimentacion\\_IRPF\\_\\_\\_I\\_/7\\_5\\_\\_\\_Rendimientos\\_de\\_actividades\\_economicas/7\\_5\\_4\\_\\_\\_Actividades\\_agricolas\\_\\_\\_ganaderas\\_y\\_forestales\\_en\\_estimacion\\_objetiva/7\\_5\\_4\\_6\\_\\_\\_Amortizacion\\_del\\_inmovilizado/7\\_5\\_4\\_6\\_\\_\\_Amortizacion\\_del\\_inmovilizado.html](http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/en_gb/Inicio/Ayuda/Manuales___Folletos_y_Videos/Manuales_de_ayuda_a_la_presentacion/Ejercicio_2016/_Ayuda_Modelo_100/7___Cumplimentacion_IRPF___I_/7_5___Rendimientos_de_actividades_economicas/7_5_4___Actividades_agricolas___ganaderas_y_forestales_en_estimacion_objetiva/7_5_4_6___Amortizacion_del_inmovilizado/7_5_4_6___Amortizacion_del_inmovilizado.html)
2. Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Amortización”.  
[http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/\\_Segmentos\\_/Empresas\\_y\\_profesionales/Empresas/Impuesto\\_sobre\\_Sociedades/Periodos\\_impositivos\\_a\\_partir\\_de\\_1\\_1\\_2015/Base\\_imponible/Amortizacion/\\_En\\_que\\_periodo\\_deberan\\_amortizarse\\_los\\_elementos\\_patrimoniales\\_del\\_inmovilizado\\_material\\_\\_\\_intangibles\\_e\\_inversiones\\_inmobiliarias\\_.shtml](http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/_Segmentos_/Empresas_y_profesionales/Empresas/Impuesto_sobre_Sociedades/Periodos_impositivos_a_partir_de_1_1_2015/Base_imponible/Amortizacion/_En_que_periodo_deberan_amortizarse_los_elementos_patrimoniales_del_inmovilizado_material___intangibles_e_inversiones_inmobiliarias_.shtml)
3. Agencia Estatal de Administración Tributaria (AEAT), “Tablas de coeficiente de amortización-lineal”.  
[http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/\\_Segmentos\\_/Empresas\\_y\\_profesionales/Empresas/Impuesto\\_sobre\\_Sociedades/Periodos\\_impositivos\\_a\\_partir\\_de\\_1\\_1\\_2015/Base\\_imponible/Amortizacion/Tabla\\_de\\_coeficientes\\_de\\_amortizacion\\_lineal\\_.shtml](http://www.agenciatributaria.es/AEAT.internet/Inicio/_Segmentos_/Empresas_y_profesionales/Empresas/Impuesto_sobre_Sociedades/Periodos_impositivos_a_partir_de_1_1_2015/Base_imponible/Amortizacion/Tabla_de_coeficientes_de_amortizacion_lineal_.shtml)

## Capítulo 7. Conclusiones

A continuación se realiza un resumen de las conclusiones de las diferentes partes del desarrollo experimental del proyecto, que son:

- **Optimización de la carga de polvo del *feedstock*.**

Durante esta etapa se determinan las cargas críticas por medio de diferentes métodos: el método de absorción del aceite, reometría del torque, y el análisis de la densidad. Esto hace que se obtenga un amplio rango de cargas críticas, lo que implica la necesidad de fijar la carga por medio de diferentes estudios.

Con dichos estudios se descartaron los siguientes porcentajes en volumen de polvo: 64%, 65% y 66%, ya que presentaban un elevado valor de torque, que provocaría problemas en etapas posteriores como en la inyección debido a la falta de fluidez que presentaría el material por la excesiva carga en polvo que presentan; y la inestabilidad del valor del torque que indicaban que el sistema ligante seguía mojando las partículas del polvo.

Por el contrario, las cargas críticas de 60% 62% y 63% se determinan como candidatas a ser carga óptima, y por tanto, son las más favorecedoras para las etapas de: inyección, *debinding*, y sinterización. Esto es debido a que sus respectivos valores de torque están estabilizados y tienen valores menores que los *feedstocks* con las cargas en volumen de polvo descartadas.

- **Optimización de la etapa de eliminación de ligante (*debinding*).**

En el *debinding* con agua destilada, se observa que a mayor temperatura, la cinética de eliminación de PEG será mayor, ya que la eficiencia de eliminación, es decir, la cantidad de porcentaje en peso de PEG eliminado es mayor. Por tanto, si se quisiera eliminar la misma cantidad de PEG a 24°C que a 60°C deberíamos aumentar el tiempo en el que la muestra está sumergida.

Con el análisis simultáneo analizando las curvas termogravimétricas se confirma que la eficiencia de eliminación de PEG a 60°C es mayor ya que se produce una menor pérdida de masa de la muestra al finalizar dicho análisis. Este análisis también ha permitido determinar que las muestras cuando sean sometidas a *debinding* térmico en el horno, la temperatura a la que se realice dicho ciclo térmico no deberá superar los 400°C.

## Capítulo 8. Líneas futuras

Las líneas de investigación planteados como trabajos futuros a desempeñar son:

1. Determinar las condiciones de debinding térmico, que son determinar las velocidades de calentamiento y de enfriamiento, es decir, el diseño del ciclo térmico.
2. Realizar la sinterización a las cargas de 60%, 62% y 63%. Primero es de vital importancia determinar la temperatura a la que el acero funde y por tanto adquiere la fluidez necesaria para mojar las partículas de TiCN. Para ello se debe realizar el análisis térmico diferencial (DTA), obteniéndose los cambios de flujo con respecto a la temperatura para identificar los cambios de fase de los materiales.
3. Realizar la inyección de los polvos metálicos y cerámicos en una inyectora adecuada para este tipo de materiales.
4. Optimización del ciclo térmico en la etapa de sinterización para que las partículas de acero inoxidable mojen por completo a las de carbonitruro de titanio, y lograr así una buena calidad del producto.
5. Caracterización de las piezas sinterizadas: densidad, fases, microestructura y tamaño de grano.
6. Estudio de las propiedades del material sinterizado como son: dureza, módulo de elasticidad, tenacidad a la fractura, resistencia a la flexión y resistencia al desgaste.

## ANEXO I: Proporciones de cada material

- 60% polvo 40% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
TiCN	70	5,10	28,8	102,82
316L	30	8,27	28,8	71,45
PP	40	0,92	19,2	7,06
PEG 20K	55	1,13	19,2	11,93
AE	5	0,94	19,2	0,90

- 62% polvo 38% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
TiCN	70	5,10	29,76	106,24
316L	30	8,27	29,76	73,83
PP	40	0,92	18,24	6,71
PEG 20K	55	1,13	18,24	11,34
AE	5	0,94	18,24	0,86

- 63% polvo 37% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
TiCN	70	5,10	30,24	107,95
316L	30	8,27	30,24	70,02
PP	40	0,92	17,76	6,53
PEG 20K	55	1,13	17,76	11,04
AE	5	0,94	17,76	0,84

- 64% polvo 36% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
TiCN	70	5,10	30,72	109,67
316L	30	8,27	30,72	76,22
PP	40	0,92	17,28	6,36
PEG 20K	55	1,13	17,28	10,74
AE	5	0,94	17,28	0,81

- 65% polvo 35% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
<b>TiCN</b>	70	5,10	31,2	111,38
<b>316L</b>	30	8,27	31,2	77,41
<b>PP</b>	40	0,92	16,8	6,18
<b>PEG 20K</b>	55	1,13	16,8	10,44
<b>AE</b>	5	0,94	16,8	0,79

- 66% polvo 34% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)
<b>TiCN</b>	70	5,10	31,68	113,10
<b>316L</b>	30	8,27	31,68	78,60
<b>PP</b>	40	0,92	16,32	6
<b>PEG 20K</b>	55	1,13	16,32	10,14
<b>AE</b>	5	0,94	16,32	0,77

Cálculo para realizar la masa de los componentes del sistema ligante o de los polvos:

$$V_{\text{cámara}} = 48 \text{ cm}^3$$

$$V_{\text{povos}} = V_{\text{cámara}} * \frac{\% \text{ carga de polvo}}{100}$$

$$V_{\text{ligante}} = V_{\text{cámara}} * \frac{\% \text{ carga de ligante}}{100}$$

$$m(g) = V_{\text{cámara}} * \frac{\% \text{ en volumen del material}}{100} * V_{\text{povos(ligante)}} * \rho_{\text{material}}$$

## ANEXO II: Variaciones dimensionales y de peso en el debinding

En las tablas que se muestran a continuación se refleja una medición de las variaciones experimentadas tanto de las dimensiones como del peso de las muestras desde el inicio del debinding y hasta haber concluido el tiempo de debinding, y posteriormente también se puede analizar lo mismo después de haberse secado en la mufla durante 30 minutos, es decir, en ausencia de humedad. El debinding se ha realizado con 500 ml de agua destilada a diferentes temperaturas:

### 1. Debinding a 24°C:

- Carga 60%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>mufla</sub>
1	Diámetro	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,94
	Espesor	2,419	2,419	2,419	2,419	2,419	2,419	2,410
	Peso	1,075	1,075	1,075	1,075	1,075	1,074	1,033
2	Diámetro	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,95	11,94
	Espesor	2,415	2,415	2,415	2,415	2,415	2,415	2,413
	Peso	1,076	1,076	1,076	1,076	1,076	1,075	1,035
3	Diámetro	11,85	11,85	11,85	11,85	11,85	11,85	11,84
	Espesor	2,449	2,449	2,449	2,449	2,449	2,449	2,448
	Peso	1,082	1,082	1,082	1,082	1,082	1,079	1,040

- Carga 62%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>mufla</sub>
1	Diámetro	11,90	11,90	11,90	11,90	11,90	11,90	11,85
	Espesor	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43	2,42
	Peso	1,086	1,086	1,086	1,086	1,086	1,081	1,049
2	Diámetro	11,90	11,90	11,90	11,90	11,90	11,90	11,85
	Espesor	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43	2,42
	Peso	1,107	1,107	1,107	1,107	1,107	1,104	1,067
3	Diámetro	11,94	11,94	11,94	11,94	11,94	11,94	11,93
	Espesor	2,427	2,427	2,427	2,427	2,427	2,427	2,425
	Peso	1,077	1,077	1,077	1,077	1,077	1,071	1,038

- Carga 63%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>muffa</sub>
1	Diámetro	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9	11,9	11,85
	Espesor	2,424	2,424	2,424	2,424	2,424	2,424	2,422
	Peso	1,115	1,115	1,115	1,115	1,115	1,110	1,081
2	Diámetro	12,02	12,02	12,02	12,02	12,02	12,02	11,99
	Espesor	2,411	2,411	2,411	2,411	2,411	2,411	2,40
	Peso	1,078	1,078	1,078	1,078	1,078	1,075	1,043
3	Diámetro	11,86	11,86	11,86	11,86	11,86	11,86	11,85
	Espesor	2,405	2,405	2,405	2,405	2,405	2,405	2,044
	Peso	1,099	1,099	1,099	1,099	1,099	1,092	1,063

## 2. Debinding a 60°C:

- Carga 60%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>muffa</sub>
1	Diámetro	11,95	11,91	11,85	11,84	11,84	11,82	11,59
	Espesor	2,419	2,418	2,417	2,416	2,414	2,413	2,410
	Peso	1,081	1,080	1,077	1,075	1,072	1,069	1,025
2	Diámetro	11,95	11,92	11,92	11,85	11,56	11,55	11,48
	Espesor	2,415	2,414	2,413	2,412	2,411	2,410	2,408
	Peso	1,074	1,073	1,071	1,068	1,065	1,062	1,021
3	Diámetro	11,85	11,84	11,83	11,82	11,78	11,76	11,55
	Espesor	2,449	2,448	2,448	2,447	2,446	2,446	2,444
	Peso	1,085	1,083	1,081	1,080	1,079	1,075	1,028

- Carga 62%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>muffa</sub>
1	Diámetro	11,98	11,98	11,96	11,95	11,85	11,8	11,7
	Espesor	2,416	2,416	2,415	2,415	2,414	2,415	2,416
	Peso	1,083	1,082	1,080	1,079	1,077	1,075	1,035
2	Diámetro	11,90	11,88	11,88	11,87	11,86	11,8	11,7
	Espesor	2,43	2,43	2,43	2,42	2,41	2,43	2,436
	Peso	1,094	1,092	1,091	1,085	1,081	1,078	1,04
3	Diámetro	11,94	11,95	11,97	11,98	11,98	11,98	11,84
	Espesor	2,427	2,427	2,428	2,430	2,431	2,432	2,422
	Peso	1,089	1,086	1,082	1,080	1,079	1,075	1,038



- Carga 63%:

Muestra	Dimensiones	t = 0 h	t = 1 h	t = 2 h	t = 3 h	t = 4 h	t = 5 h	t <sub>muffa</sub>
1	Diámetro	11,9	12,01	12,02	12,08	12,06	12,01	11,91
	Espesor	2,424	2,431	2,432	2,431	2,428	2,431	2,428
	Peso	1,115	1,110	1,109	1,105	1,104	1,102	1,060
2	Diámetro	12,02	12,02	12,03	12,03	12,07	12,02	11,98
	Espesor	2,411	2,419	2,419	2,417	2,417	2,418	2,416
	Peso	1,096	1,095	1,093	1,093	1,092	1,090	1,047
3	Diámetro	11,86	11,9	12,01	12,02	12,01	12,03	11,99
	Espesor	2,405	2,409	2,411	2,412	2,413	2,411	2,409
	Peso	1,090	1,089	1,088	1,086	1,085	1,085	1,040

## ANEXO III: Eliminación del PEG

- 60% polvo 40% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	$\chi$ (%)	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)	% PEG en peso
TiCN	70	42	2,14	5,10	28,8	102,82	-
316L	30	18	1,48	8,27	28,8	71,45	-
PP	40	16	0,15	0,92	19,2	7,06	-
PEG 20K	55	22	0,25	1,13	19,2	11,93	6,14
AE	5	2	0,02	0,94	19,2	0,90	-
TOTAL	-	-	4,04	-	-	194,1696	-

- 62% polvo 38% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	$\chi$ (%)	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)	% PEG en peso
TiCN	70	43,4	2,21	5,10	29,76	106,24	-
316L	30	18,6	1,54	8,27	29,76	73,83	-
PP	40	15,2	0,14	0,92	18,24	6,71	-
PEG 20K	55	20,9	0,24	1,13	18,24	11,34	5,69
AE	5	1,9	0,02	0,94	18,24	0,86	-
TOTAL	-	-	4,15	-	-	198,98	-

- 63% polvo 37% ligante:

Material	Porcentaje en volumen (%)	$\chi$ (%)	Densidad teórica (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Volumen (m <sup>3</sup> )	Peso (g)	% PEG en peso
TiCN	70	44,1	2,25	5,10	30,24	107,95	-
316L	30	18,9	1,56	8,27	30,24	70,02	-
PP	40	14,8	0,14	0,92	17,76	6,53	-
PEG 20K	55	20,35	0,23	1,13	17,76	11,04	5,62
AE	5	1,85	0,02	0,94	17,76	0,84	-
TOTAL	-	-	4,19	-	-	196,384	-

Para el cálculo de la fracción volumétrica se utiliza la siguiente ecuación:

$$\chi = \% \text{ peso} * \% \text{ volumen} / 100$$

Para el cálculo de la densidad teórica se utiliza la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{mezcla}} = \rho_{\text{polvos}} * \chi_{\text{polvos}} + \rho_{\text{ligante}} * \chi_{\text{ligante}}$$

Para calcular el % PEG en peso se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \text{PEG en peso} = m_{\text{PEG 20K}} * 100 / m_{\text{TOTAL}}$$

Para calcular el porcentaje de PEG en peso de la mezcla se utiliza lo siguiente:

$$m_{\text{PEG}} = \frac{m_{\text{inicial}} * \% \text{PEG en peso}}{100}$$

$$\% \text{PEG eliminado} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{PEG}}} * 100$$

Donde  $m_{\text{inicial}}$  es la masa de la muestra antes de someterse a debinding, y  $m_{\text{final}}$  es la masa de la muestra después de haber sido sometida al ciclo de debinding en disolvente y haber sido secada en la mufla.

- Para el debinding a 24°C:

Carga	Muestra	$m_{\text{inicial}}$	$m_{\text{final}}$	%PEG en peso	$m_{\text{PEG}}$	%PEG eliminado
60	1	1,075	1,033	6,14	0,066	63,63
	2	1,076	1,035	6,14	0,066	62,06
	3	1,082	1,04	6,14	0,066	63,22
62	1	1,086	1,049	5,69	0,061	59,87
	2	1,107	1,067	5,69	0,062	63,50
	3	1,077	1,038	5,69	0,061	63,64
63	1	1,115	1,081	5,62	0,062	54,26
	2	1,078	1,043	5,62	0,060	57,77
	3	1,099	1,063	5,62	0,061	58,28

- Para el debinding a 60°C:

Carga	Muestra	$m_{\text{inicial}}$	$m_{\text{final}}$	%PEG en peso	$m_{\text{PEG}}$	%PEG eliminado
60	1	1,081	1,025	6,14	0,066	84,85
	2	1,074	1,021	6,14	0,066	80,30
	3	1,085	1,028	6,14	0,066	86,36
62	1	1,083	1,035	5,69	0,062	77,42
	2	1,094	1,040	5,69	0,062	87,09
	3	1,089	1,038	5,69	0,062	82,22
63	1	1,115	1,060	5,62	0,063	87,3
	2	1,096	1,047	5,62	0,062	79,03
	3	1,09	1,040	5,62	0,061	81,97